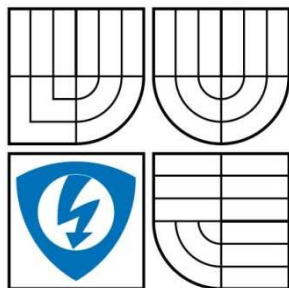


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKACNÍCH
TECHNologiÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF TELECOMMUNICATIONS

VLIV ADITIV NA VLASTNOSTI ELEKTRODOVÝCH HMOT PRO ALKALICKÉ AKUMULÁTORY

PROPERTIES OF ELECTRODE MATERIALS FOR ALCALINE ACCUMULATORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR FUSEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009

Abstrakt:

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku vlivu pojiv na vlastnosti kladné elektrody alkalických akumulátorů. Aditivem použitým na niklové elektrodě byl kobalt. V praktické části práce je popsán postup odleptávání niklové elektrody a následné elektrodopozice provedené na niklových elektrodách. Měření různých koncentrací niklu a kobaltu byla proměřena a vyhodnocena v grafech, které jsou součástí této práce. Tyto grafy jsou okomentovány a jsou z nich odvozeny závěry a poznatky provedených měření.

Abstract:

The Bachelor's Thesis is aimed at the problematic of the binders, that effects the features of the positive electrode of alcalic accumulators. The additive used on nickel's electrode was cobalt. In the practical part of this thesis there is described a process for etching the nickel electrode and the following electrodepositions applied on these electrodes. Measurements of different concentrations of nickel and cobalt were examined and analysed in the graphs which are part of this thesis. There have been made comments of these graphs and the conclusions and observations as well.

Klíčová slova:

Aditiva, elektroda, leptání, elektrodopozice, měření, koncentrace, pozorování, prověření, analýza.

Key words:

Additives, electrode, etching, electrodeposition, measurements, concentration, observation examination, analyse.

Bibliografická citace

Fusek, P. *Vliv aditiv na vlastnosti elektrodoých hmot pro alkalické akumulátory: Bakalářská práce*, Brno, 2009. 53 stran, Vedoucí Bakalářské práce doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc., FEKT VUT v Brně.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou Bakalářskou práci na téma Vliv aditiv na vlastnosti elektrodoých hmot pro alkalické akumulátory jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího Bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené Bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26.5.2009

.....

Poděkování

Děkuji své vedoucí Bakalářské práce, paní doc. Ing. Marii Sedlařkové Csc., a mému odbornému konzultantovi panu Ing. Jiřímu Vrbickému, za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé Bakalářské práce.

Obsah Bakalářské práce

Obsah Bakalářské práce	7
1. Úvod	8
1.1 Galvanický článěk	8
1.1.1 Elektrolyt	11
1.1.2 Palivové články	12
2. Akumulátory	12
2.1 Olověné akumulátory	13
2.1.1 Průběhy chemických reakcí v olověném akumulátoru [11]	14
2.1.2 Výpočet kapacity akumulátoru	14
2.1.3 Ukazatele stavu nabití	15
2.2 Nikl-metal hydridové akumulátory	15
2.2.1 Průběhy chemických reakcí v NiMH akumulátoru [1]	15
2.2.2 Charakteristika a vlastnosti NiMH akumulátoru	16
2.2.3 Výhody a nevýhody NiMH akumulátorů	16
2.2.4 Příklady použití NiMH akumulátorů	17
2.3 Nikl-kadmiové akumulátory	17
2.3.1 Chemické reakce probíhající na Ni-Cd akumulátoru [2]	18
2.3.2 Hydroxid Nikelnatý	19
2.3.3 Měřicí metody	20
3. Praktická část	23
3:1 Elektrodepozice	23
3.1.1 Odleptávání plechu pomocí HNO_3 a elektrodepozice	23
3.1.2 Průběh elektrodepozice	23
3.2 Impedanční spektroskopie	25
3:3 Cyklická Voltametrie	25
4. Závěr	50
Seznam obrázků a grafů	52
Seznam použité literatury	53

1. Úvod

První historické zmínky týkající se vzniku Galvanického článku se datují už ke konci 18. století, kdy italský lékař a přírodovědec Luigi Galvani došel k náhodnému objevu při pitvání žab (resp. si toho prvně všimla jeho žena). Všimli si toho, že u žabích stehýnek položených na plechu došlo při přiložení skalpelu k jejich škubání. Galvani proto provedl s těmito stehýnkami řadu pokusů, ale jeho mylnou domněnkou bylo, že cukání tkáně je způsobeno elektřinou obsaženou v tělech mrtvých živočichů. Až Alessandro Volta, který na Galvaniho pokusy volně navázal a zjistil, že důvodem těchto pohybů je dotyk dvou různých kovů, které jsou od sebe odděleny vlhkou látkou. Tento významný objev Volta zveřejnil v Londýně roku 1800 a poté sestrojil historicky první elektrický článek a na počest svého předchůdce nazval proud produkovaný tímto článkem proudem Galvanickým. Odtud byl posléze odvozen dnešní název „Galvanický článek“.

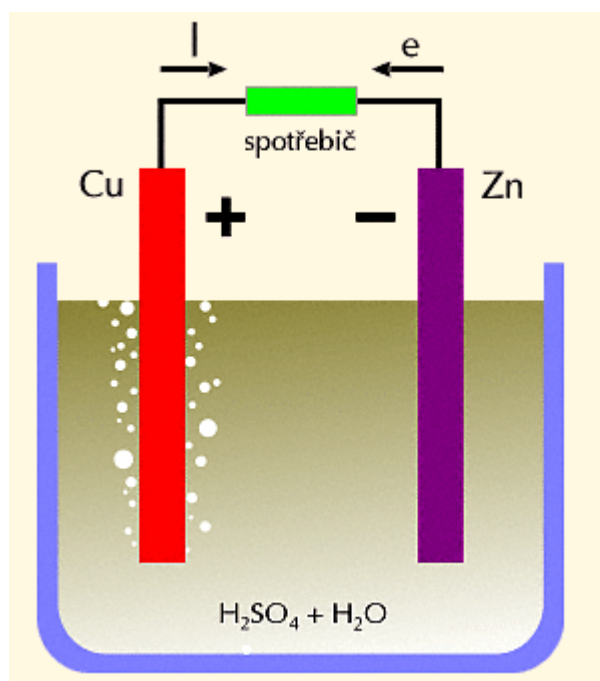
Ovšem vůbec první elektrický článek mohl fungovat již o více než jeden a půl tisíciletí dříve. V prostorách jistého muzea v Bagdádu jsou uchovány pozůstatky elektrického článku z 3. století př.n.l. Jde o nádobu vypálenou z hlíny a vysokou asi 18cm, ve které je umístěn 10cm dlouhý válec vyrobený z měděného plechu. Železná tyčinka, jež je provlečena víčkem toho válce, je od samotného víčka i ode dna izolována asfaltem. Podle některých vědců, mohla být elektrolytem v tomto článku vymačkaná šťáva z hroznů. Užití tohoto zdroje stejnosměrného proudu mohlo být pro galvanické pozlacování stříbrných a měděných nádob, šperků či jiných ozdobných předmětů.

1.1 Galvanický článek

Nyní bych rád popsal samotnou strukturu Galvanického článku. Skládá se ze dvou elektrod (kladné a záporné) a elektrolytu, ve kterém jsou tyto elektrody ponořeny. Katoda je elektroda se záporným potenciálem, na níž dochází k redukci. Anoda je naopak elektrodou s potenciálem kladným a dochází na ní k oxidaci.

Tento typ článků využívá chemické reakce, jejímž důsledkem dochází k uvolnění energie v podobě elektrického pole. Po proběhnutí chemické reakce má molekula nově vzniklé sloučeniny menší energii, než jakou bychom dosáhli součtem energií všech částic, které posloužily k jejímu vzniku. Známe značné množství druhů Galvanických článků. Určité typy těchto článků můžeme znovu dobíjet, protože elektrochemické děje v nich probíhající jsou vratné. Původní typy článků byly tzv. „mokrý články“, které obsahovaly tekutý elektrolyt. Dnes dochází k většímu použití tzv. „článků suchých“, obsahujících mezi elektrodami pórovitou hmotu, jež je nasycena elektrolytem. Ve skutečnosti by se měly tyto suché články nazývat články mokřými, protože bez přítomnosti vody by nebyla funkčnost elektrolytu vůbec možná. Výroba suchých článků není zdaleka složitá. Elektrolytem je v nejjednodušším článku kyselina sírová (H_2SO_4), kladná elektroda je vyrobena z mědi (Cu)

a záporná ze zinku (Zn). Zředění kyseliny sírové vodou zapříčiní rozštěpení molekul kyseliny na kladné a záporné ionty. Avšak mezi náboji je zachována rovnováha a elektrolyt je tak stále elektricky neutrální. Ponořením elektrody do elektrolytu dojde k rozpouštění zinku a jeho kationty zapříčiní kladné nabití elektrolytu. Volné elektrony, jež zůstaly na elektrodě způsobí záporné nabití této elektrody. K rozpouštění mědi dochází v elektrolytu méně, než je tomu v případě zinku. Napětí objevivší se mezi elektrodami bude mít hodnotu 1,05V. Připojením svorek Galvanického článku na spotřebič porušíme rovnovážný stav, elektrony se začnou přes spotřebič odvádět ze zinkové elektrody na elektrodu měděnou a vodík se bude buďto vylučovat na elektrodě kladné, anebo bude z elektrolytu unikat. Porušením rovnováhy mezi ionty tak dojde k následnému vzniku síranu zinečnatého a jeho usazování v nádobě samotného článku. Tímto dochází k ubývání iontů v roztoku zinku a zároveň k rozpouštění zinkové elektrody. Protože vodík vyloučený na kladné elektrodě by se opět slučoval a vytvářel by tak nežádoucí úbytek napětí v článku, používá se k odstranění tohoto jevu tzv. depolarizátor, jehož pomocí se elektroda obalí. Depolarizátor je látkou obsahující značné množství kyslíku, který váže vodík při vzniku vody. Při průchodu el. proudu článkem, dojde k ovlivnění napětí článku jeho vnitřním odporem R_i a napětí tak poklesne na napětí svorkové označované U . Tento jev můžeme vyjádřit rovnicí $U = U_e - R_i \cdot I$. Kde U_e je elektromotorické napětí článku a I je el. proud článkem protékající. Z toho vyplývá, že čím více článek zatížíme, tím bude proud protékající článkem větší a napětí článku menší.



Obr. 1 Princip Galvanického článku [10]

Cu-měděná elektroda, Zn-zinková elektroda,
I-proud, e-směr elektronů

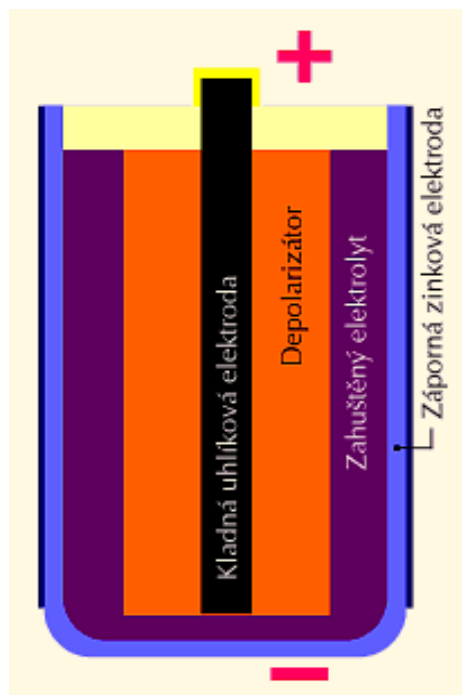
Nejpoužívanějším suchým článkem je článek Laclancheův. Jeho kladná elektroda je tvořena uhlíkovou tyčinkovou tyčinkou umístěnou v sáčku společně s depolarizátorem. Depolarizátor se skládá z oxidu manganického a grafitu a slouží, jak už bylo zmíněno výše, k odstranění negativních projevů vodíku, vylučujícím se zde na uhlíkové elektrodě. Negativním účinkem vodíku jsou jeho izolační vlastnosti, které by při jeho pokrytí elektrody znehodnotily funkčnost článku samotného. Elektrodou zápornou je u tohoto článku zinková nádoba. Jako elektrolyt je použit chlorid amonný, který je zahuštěn pastou, aby nedocházelo k jeho následnému roztékání. Reakce probíhající v Laclancheově článku je nevratného charakteru a z toho důvodu nemůžeme článek znovu dobít, tak jak je tomu možné v případě jiných článků tohoto typu. Ve prospěch Laclancheova článku mluví naopak jeho nízké výrobní náklady a jednoduchá konstrukce. Hodnota svorkové napětí Laclancheova článku dosahuje hodnoty 1,5V. Galvanické články řadíme mezi články primární, což znamená, že z nich můžeme odebírat el. proud, aniž bychom jim předtím el. proud dodali. I když je Laclancheův článek nejpoužívanějším, jsou k němu vyvinuty alternativy výkonnější (alkalické a rtuťové články) které jsou však znatelně dražší. Je tedy na uživateli mezi jakým řešením se v jeho případě rozhodne.

Použití Galvanických článků:

Galvanické články jsou dnes vyráběny v různých tvarových modifikacích (kulaté-baterie do hodinek a kalkulaček, válcové-klasické tužkové baterie, hranaté- např. 9V verze baterií....). Uplatnění najdou galvanické články především tam, kde nelze využít připojení k elektrické síti nebo mechanického zdroje (generátoru). Obecně tedy můžeme říci, že galvanické články se využívají převážně v přenosných el. zařízeních (baterky, hodinky, fotoaparáty, přenosné počítače, mobilní telefony, kamery, přehrávače hudby a videa apod.).

Výhody a nevýhody Galvanických článků:

Mezi jasné výhody galvanických článků řadíme jejich kompaktnost, přesněji tedy snadnou přenosnost, s níž souvisí malé rozměry článku a jeho nízká hmotnost. Naopak nevýhodami je malé elektromotorické napětí, nízký výkon a krátká životnost článku.



Obr. 2 Suchý Laclancheův článek [10]

1 - záporná (-) **Zn** elektroda, 2 - kladná (+) **C** elektroda,
3 - zahuštěný elektrolyt, 4 - depolarizátor

1.1.1 Elektrolyt

Tato látka se nachází uvnitř každého článku či akumulátoru a dochází v ní ke štěpení molekul na kladné ionty (nazývané kationty) a záporné ionty (nazývané anionty). K rozkladu elektrolytu dochází působením stejnosměrného elektrického proudu. Elektrické pole, jež se vytvoří mezi elektrodami připojenými ke zdroji napětí, zapříčiní pohyb aniontů k anodě (kladné elektrodě) a pohyb kationtů ke katodě (záporné elektrodě). Díky uspořádanému pohybu iontů se stane elektrolyt elektricky vodivým. V elektrolytu dochází k rovnovážnému stavu aniontů i kationtů a elektrolyt tak působí jako elektricky neutrální. Při dopadu kationtů na katodu si tyto ionty převezmou z této elektrody chybějící elektrony a dojde ke vzniku neutrálního atomu. Anionty naopak při dopadu na anodu své ionty této elektrodě odevzdávají. Uvolněné neutrální částice elektrod reagují opakovaně mezi sebou, elektrolytem či elektrodami samotnými. Důležitou vlastností elektrolytu je jeho iontová vodivost, jež má za příčinu, že v elektrickém poli elektrolytu (mezi elektrodami) prochází elektrický proud.

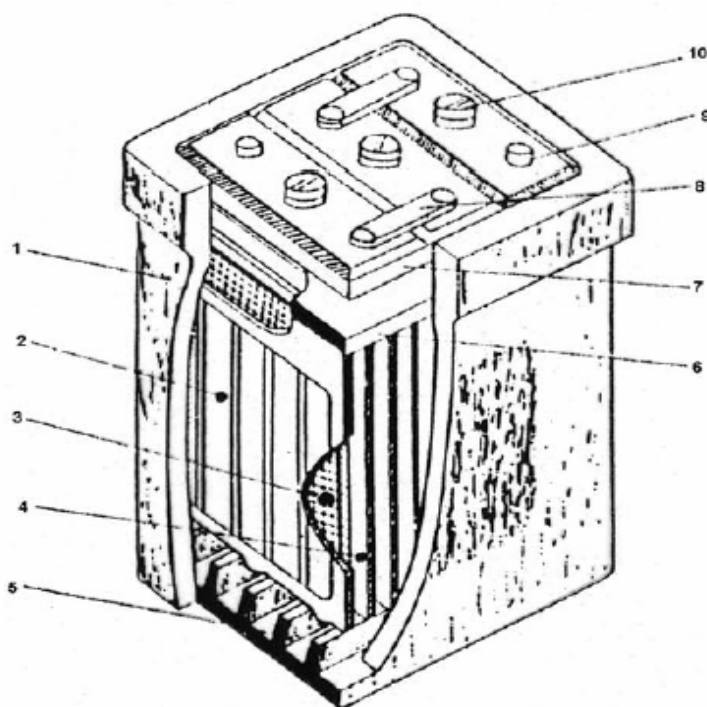
1.1.2 Palivové články

Další alternativou primárních článků jsou články palivové, které v sobě z hlediska použití ukrývají obrovský potenciál. Při oxidaci neboli tzv. „spalování“ chemických látek u nich dochází k přeměně této chemické energie v energii elektrickou. Rozdíl v chemických reakcích článků galvanických a článků palivových je tedy patrný. V druhém případě je k jedné elektrodě přiváděno palivo (např. vodík) a ke druhé okysličovadlo (např. kyslík). Obrovskou výhodou palivových článků je znovu-doplnitelnost paliva a to i za chodu, což znamená, že tyto články mohou pracovat nepřetržitě. Typický kyslíkovo-vodíkový článek obsahuje dvě pórovité, platinové elektrody, mezi nimiž se nachází elektrolyt. Napětí článku dosahuje hodnot 1,1 - 1,23V. Typické použití palivových článků jsou elektromobily.

2. Akumulátory

Pokud je energie molekuly vzniklé sloučeniny větší než energie jejích složek, je nutné pro korektní průběh chemické reakce systému energii nejprve dodat. Dojde ke vzniku chemicky nestabilní sloučeniny, která se při jistých specifických podmínkách rozpadne a uvolní tak svou energii. Za pomoci této metody jsme schopni energii určitou dobu skladovat (akumulovat). Odtud pochází název samotných akumulátorů. Akumulátorové články nazýváme oproti Galvanickým článkům články primárními. U akumulátorů vzniká napětí rozpadem účinné chemické látky. Tuto chemickou látku vytvoříme na elektrodách akumulátoru jeho nabitím. Nejpoužívanějšími typy jsou olověné, nikl-kadmiové a oceloniklové akumulátory. Dalšími rozšířenými typy akumulátorů dneška jsou akumulátory nikl-metal hydridové, ram akumulátory a další.

2.1 Olověné akumulátory



Obr. 3 Konstrukce klasického olověného akumulátoru [9]

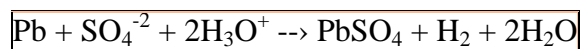
- 1 - nádoba, 2 - záporná elektroda, 3 - separátor
- 4 - elektroda, 5 - opěrné hranoly, 6 - mŕstek
- 7 - víko, 8 - mezičlánekový spoj, 9 - proudový vývod,
- 10 - ventilační zátka

Jak kladná, tak záporná elektroda jsou olověné. Nabitý akumulátor má při nabití pokrytou kladnou elektrodu vrstvou kysličníku olovičitého. Nádoba akumulátoru bývá vyrobena z plastu, skla či tvrzené pryže. Jako elektrolyt slouží kyselina sírová ředěná destilovanou vodou. Kladná elektroda ve tvaru kříže je buďto vyplněna pastou anebo je žebrovaná. U nejmodernějších typů olověných akumulátorů se jako kladná elektrody využívají trubkové desky, jejichž životnost může dosahovat až pětinasobku oproti výše zmíněné variantě. Elektrody záporné jsou umístěny okolo elektrod kladných a je jich tak o jednu více. Vzájemné oddělení kladných a záporných elektrod je realizováno za použití izolačních vložek. Jeden olověný akumulací člunek dosahuje hodnoty napětí v rozsahu od 1,85 až do 2,1V. Pokud dojde k poklesu napětí člunku pod hodnotu 1,85V, začne se v člunku nevratně vytvářet nerozpustný síran olovnatý, který akumulátor znehodnotí. Jako prevence proti tomuto jevu, je nutno akumulátor vždy po dosažení hodnoty 1,85V nabít. Životnost

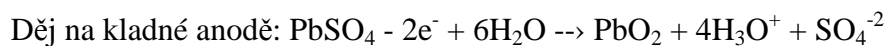
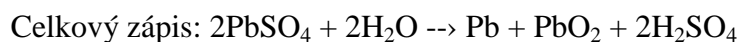
olověného akumulátoru je přibližně 300 nabíjecích cyklů. Jejich typické využití se nachází v automobilovém průmyslu, konkrétně v autobateriích.

2.1.1 Průběhy chemických reakcí v olověném akumulátoru [11]

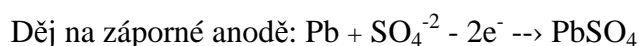
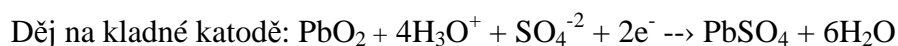
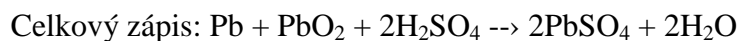
Pokrytí olovnatých plíšků síranem olovnatým, děj na obou olovnatých plíščích:



Nabíjení akumulátoru ($^+\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbSO}_4^-$):



Vybíjení akumulátoru ($^+\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}^-$):



2.1.2 Výpočet kapacity akumulátoru

Pro výpočet kapacity tohoto akumulátoru používáme následující vztah:

$$C = I \cdot t$$

C – označení kapacity akumulátoru udávaná v Ah (ampér hodinách)

I – proud protékající akumulátorem, jednotkami jsou A (ampéry)

t – doba použití akumulátoru, jednotkou jsou h (hodiny)

2.1.3 Ukazatele stavu nabití

První kritérium, podle kterého můžeme posuzovat nakolik je akumulátor vybit je hustota elektrolytu. Tu měříme hustoměrem.

Dalším způsobem je ověření napětí akumulátoru. Napětí měříme klasicky voltmetrem. Hodnota tohoto napětí nesmí klesnout pod předepsanou hodnotu, při zatížení určitým proudem.

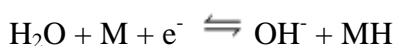
Co se týče samotného nabíjení, tak akumulátor je nezbytné udržovat neustále v nabitém stavu. Ve vozidle zajišťuje neustálé dobíjení alternátor, který dobíjí akumulátor za jízdy. Pokud jsme nuceni dobít akumulátor mimo vozidlo, nabíjíme akumulátor proudem, jehož velikost vypočteme vztahem $I = 0,1 \cdot C$. Akumulátor je potřeba dobíjet s otevřenými zátkami, dokud nedojde k jeho úplnému nabití. Tento stav si ověříme tak, že hustota elektrolytu či hodnota napětí článku se nemění po dobu 2 hodin. Zároveň musíme kontrolovat výšku hladiny elektrolytu. Pokud tato hladina klesne pod danou míru, je třeba elektrolytu do akumulátoru dolít. Pro dolití elektrolytu se používají různé druhy látek, nejčastěji však destilovaná voda. Tohle pravidlo se nedodrжуje v případě bezúdržbových akumulátorů (i u těchto typů akumulátorů je potřeba dodržovat určitá pravidla, aby nedošlo ke zvýšenému opotřebení anebo fatálnímu znehodnocení akumulátoru. Např. v zimě kdy jsou akumulátory ve vozidlech extrémně namáhány je třeba dbát zvýšené pozornosti při péči o akumulátor. Pokud je například olověný akumulátor úplně vybit, může dojít k jeho úplnému zamrznutí i při teplotách lehce pod bodem mrazu. Naopak plně nabitý akumulátor je schopen bez větších problémů přečkat extrémní podmínky o teplotách -50°C . Proto se doporučuje akumulátory v zimě častěji dobíjet).

2.2 Nikl-metal hydridové akumulátory

NiMH akumulátor je podobný akumulátoru typu NiCd, ale narozdíl od NiCd akumulátoru je jeho záporná elektroda vyrobena ze slitiny absorbující hliník. Kladná elektroda je vyrobeny ze sloučenin niklu.

2.2.1 Průběhy chemických reakcí v NiMH akumulátoru [1]

Chemické reakce probíhající na záporné elektrodě:



Chemické reakce probíhající na kladné elektrodě:



K nabíjení elektrody dochází v rovnici směrem z leva do prava a k vybíjení směrem zprava do leva.

2.2.2 Charakteristika a vlastnosti NiMH akumulátoru

V nedávné době začly NiMH akumulátory na trhu postupně vytlačovat NiCd akumulátory. Nestalo se tak však úplně, protože stále existují aplikace, v nichž najdou lepší využití NiCd akumulátory. Je to způsobeno zejména kratší životností NiMH akumulátorů. Naopak obrovskou výhodou NiMH akumulátorů oproti NiCd akumulátorům je jejich kapacita, která je oproti NiCd o 30 – 50 % vyšší. Další výhodou NiMH oproti NiCd je jejich menší hmotnost a rozměry. Dalším rozdílem je vybíjení, kdy NiMH akumulátorům nesvědčí „hluboké“ vybíjení. Úplné vybíjení může akumulátor poškodit a způsobit permanentní změny. Při svém nabíjení uvolňují NiMH akumulátory mnohem více ztrátového tepla než NiCd akumulátory a proto je pro jejich dobíjení použit komplexnější algoritmus co se kontroly nabíjení týče. Zároveň se nedoporučuje požívání těchto akumulátorů v horkém prostředí, protože provoz akumulátoru při vysokých teplotách bude mít za důsledek značné snížení jeho životnosti. Co se délky nabíjení týče, doporučuje se nabíjecí proud o velikosti jedné pětiny oproti polovině dosahované kapacity. Pro rychlé dobíjení je třeba použít speciální nabíječku, která má příslušné ochrany pro přebíjení a přehřátí akumulátoru. Přebíjení NiMH akumulátoru totiž opět způsobuje poškození akumulátoru. Velkou výhodou dnešních NiMH akumulátorů je že prakticky nemají „paměťový efekt“. Naopak záporem je velké samovybíjení akumulátoru, které může v rozsahu několika měsíců dosáhnou až několika desítek procent z původní kapacity (to už je ovšem u některých modelů odstraněno). Z tohoto důvodu nejsou NiMH akumulátory vhodné pro použití v zařízeních jako jsou hodiny, dálkové ovladače, nebo bezpečnostní zařízení. Dalším obrovským plusem NiMH akumulátorů je jejich značně vyšší šetrnost vůči životnímu prostředí v porovnání s NiCd akumulátory, které obsahují kadmium.

2.2.3 Výhody a nevýhody NiMH akumulátorů

Výhody

- vysoká kapacita
- malé rozměry a nízká hmotnost
- není třeba žádné údržby během celé doby životnosti akumulátoru

Nevýhody

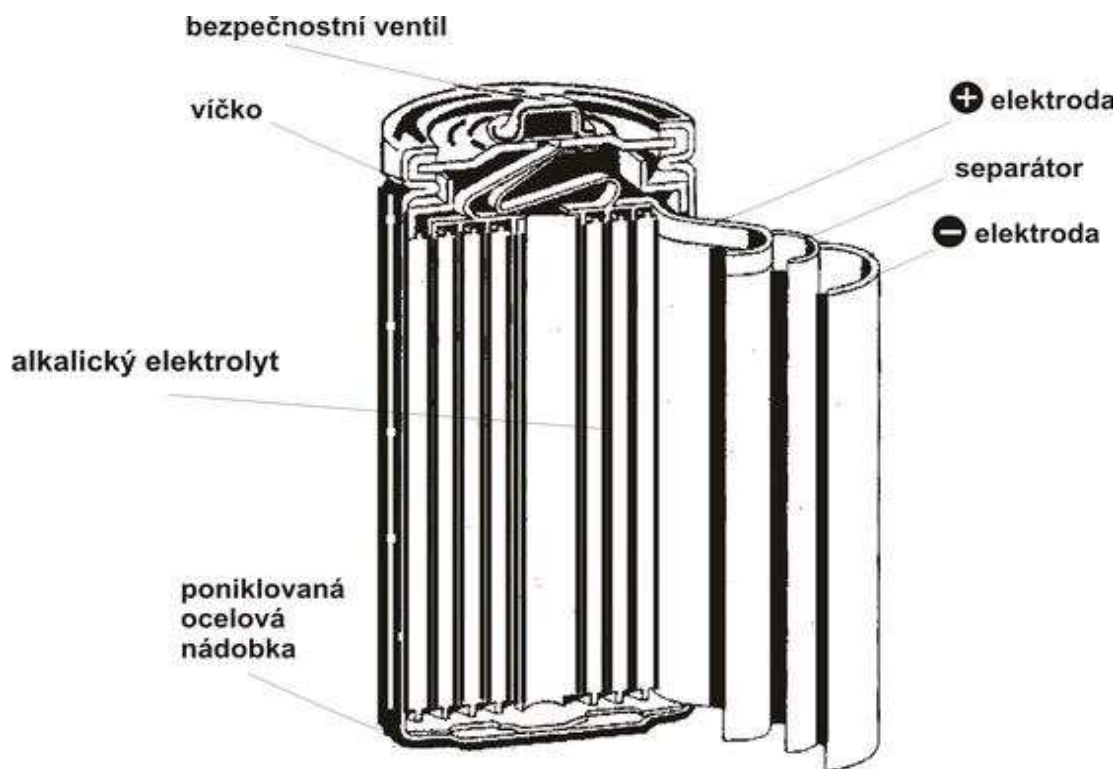
- vysoká cena
- nutnost udržovat akumulátor neustále částečně nabitý
- akumulátor stárne i v době kdy není aktivně používán, odhadovaná životnost pro běžné použití jsou dva roky

2.2.4 Příklady použití NiMH akumulátorů

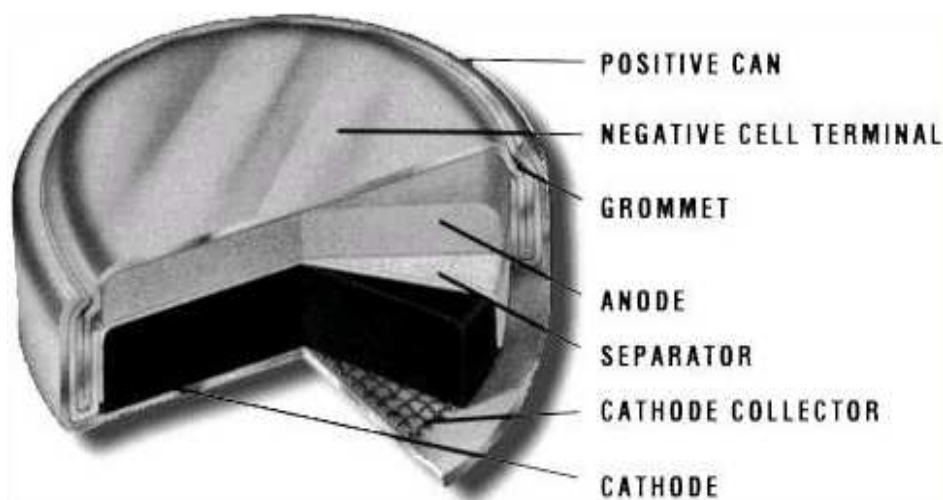
- digitální fotoaparáty a kamery
- autobaterie
- mobilní telefony a GPS navigace

2.3 Nikl-kadmiové akumulátory

Nominální hodnota napětí je u tohoto typu článku 1,2V. Při vybíjení nedochází u tohoto akumulátoru k velkému poklesu nominální hodnoty napětí. Tato hodnota bývá v rozmezí od 0,9V až 1V. Při nabíjení je použit vysoký nabíjecí proud a charakteristický je pro tento akumulátor zároveň vysoký vybíjecí proud. Při skladování jsou z hlediska zpomalení procesu stárnutí doporučeny spíše nižší teploty. Co se týče užití tohoto akumulátoru, začal být v nedávné době vytlačován Ni-MH a Li-ion akumulátory, které jsou levnější a dosahují vyšších hodnot kapacit. Ovšem Ni-Cd akumulátory si stále drží prvenství, co se týče možnosti vybíjení (ani jeden z předešle zmiňovaných typů akumulátorů nedovoluje dosahovat tak „hlubokého“ vybíjení bez nutnosti poškození článku samotného) a celkově snesou tyto typy akumulátorů velmi „drsné zacházení“ v podmínkách nejextremnějších. Díky schopnosti jejich dlouhodobé funkce v prostředích dosahujících i -50°C jsou hojně používány v oblastech za polárním kruhem a jiných podobně mrazivých lokalitách na zemi a zároveň umožňuje jejich houževnatost použití i ve vesmíru při teplotách, se kterými by se ostatní zařízení tohoto typu nemohly rovnat. Zároveň je využíváno tohoto typu akumulátoru v zařízeních, u nichž dochází k velkému proudovému zatížení. Další výhodou Ni-Cd akumulátorů je počet nabíjecích cyklů, které jsou schopné absolvovat během doby života. Zároveň procentuální hodnota samovybití hovoří ve prospěch Ni-Cd akumulátorů, která nějakých 20% samovybití vlastní kapacity za dobu jednoho měsíce v porovnání s přímým konkurentem Ni-MH akumulátory, kde tato hodnota překračuje 30%. Co se nevýhod týče, kromě vyšší ceny hovoří v neprospěch Ni-Cd akumulátorů i jejich značná neekologičnost a toxicita. Dalšími negativními prvky je poměrně prudký pokles napětí v konečné fázi vybíjení a zároveň výroba akumulátoru samotného, která je poměrně nákladnou záležitostí v porovnání s konkurenčními typy.



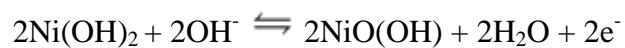
Obr. 4 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru válcového typu [1]



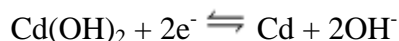
Obr. 5 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru knoflíkového typu [1]

2.3.1 Chemické reakce probíhající na Ni-Cd akumulátoru [2]

Chemické reakce probíhající na kladné Ni elektrodě:



Chemické reakce probíhající na záporné Cd elektrodě:



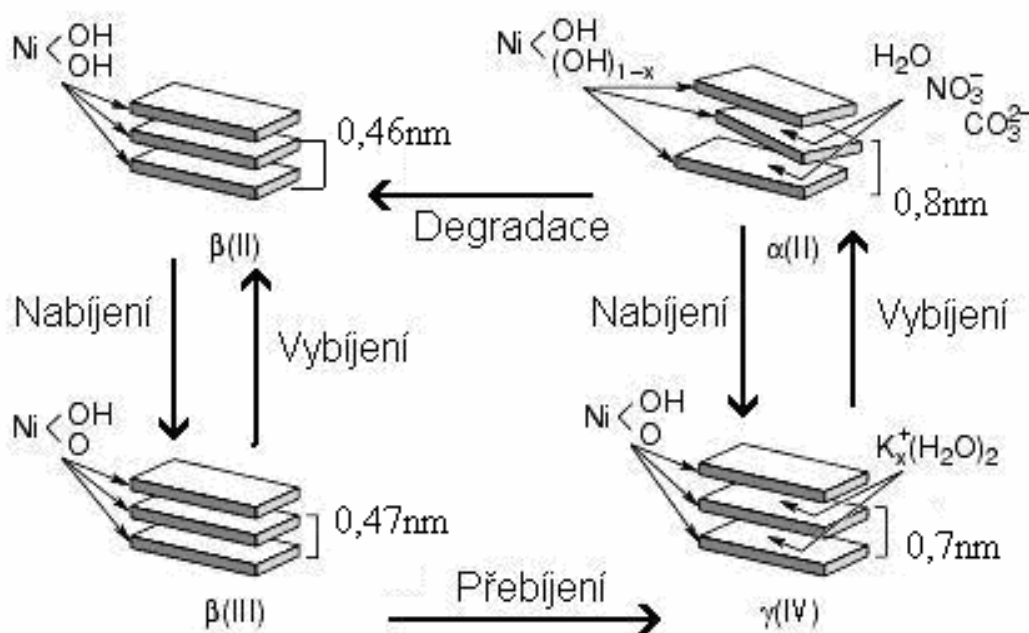
2.3.2 Hydroxid Nikelnatý

Při používání hydroxidu nikelnatého se nejvíce užívá tzv. β modifikace. Ta se vyskytuje buďto v čisté podobě, anebo s aditivy, které zlepšují její vodivost. Ve většině případů se Hydroxid niklu vyrábí sloučením hydroxidu draselného či sodného společně se solí niklu. Příklad takové reakce můžeme vidět v následující rovnici:



Problémem Hydroxidu nikelnatého je jeho nepříliš dobrá vodivost, a proto je obtížné využít hmotu v celém objemu. Jeho povrchová vodivost může být zlepšena nanesením uhlíku na povrch této látky anebo tím, že se na jeho povrchu vytvoří další vodivé vrstvy. Co se jeví jako problém, je snaha o prostoupení chemické reakce celým zrnem Hydroxidu nikelnatého, až do středu jeho struktury. Během výzkumů probíhajících několik posledních desítek let byla snaha dojít k vývoji co nejméně pravidelné struktury s minimem vzniklých krystalů. Tento upravený hydroxid je znám pod označením „špatně krystalovaná β “. Tato velmi nepravidelná krystalická struktura má velikost částic 1 μm . Tyto velmi malé částice jsou vyrobeny podle výše uvedené chemické reakce, při teplotě elektrolytu 60 – 100°C.

Při nabíjení dochází k přeměně $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ na $\beta\text{-NiOOH}$, neboli $\text{Ni}^{\text{II}+}$ se přeměňuje na $\text{Ni}^{\text{III}+}$. To značí výměnu jednoho elektronu pro jeden atom niklu. Pokud hydroxid nadále přebíjíme, přemění se na $\gamma\text{-NiOOH}$ modifikaci, jež má výrazně větší mezi-rovinnou vzdálenost. To zapříčiní nárůst objemu elektrodové hmoty a porušení struktury akumulátoru.



Obr. 6 Bodeho diagram nabíjení a vybíjení hydroxidu niklu [2]

V oblasti Ni-Cd akumulátorů se současný vývoj zaměřuje na stabilizaci α modifikace hydroxidu nikelnatého. Důvodem je skutečnost, že hydroxid nikelnatý nacházející se v α modifikaci, má v porovnání s β modifikací větší kapacitu při identické hmotnosti. Což by znamenalo, že pro stejnou kapacitu akumulátoru, by bylo potřeba jen poloviční velikosti akumulátoru. Tato α modifikace ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) je složena ze stejných vrstev jako β ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Rozdíl však spočívá v tom, že v α modifikaci jsou ve vrstvách zabudovány uhličitánové, dusičnanové a jiné typy záporných iontů. Většinou se při pokusu o stabilizaci používá příměsí hliníku či dalších kovů.

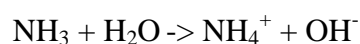
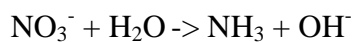
2.3.3 Měřicí metody

Elektrodepozice:

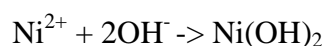
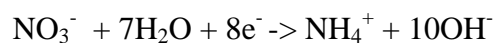
V leteckém průmyslu se už během druhé světové války začíná používat alkalických akumulátorů. Děje se tak kvůli poptávce po špičkových výkonech, společně se 100% spolehlivostí a životností akumulátoru. Výsledkem byly akumulátory se sintrovanou elektrodou, které měly ve své sintrované niklové matici za pomoci elektrodepozice zabudován hydroxid niklu. Elektrodepozice je jevem, při němž je z nikelnaté soli vylučuje hydroxid niklu, použitím záporného potenciálu v alkalickém prostředí. Vrstvy vytvořené tímto postupem jsou nejen kompaktnější, ale vyznačují se navíc lepší elektrochemickou

účinností. K vylučování Hydroxidu niklu na elektrodě dochází z roztoku soli. To se děje jen při záporném napětí a pH hodnotě vyšší než 8.

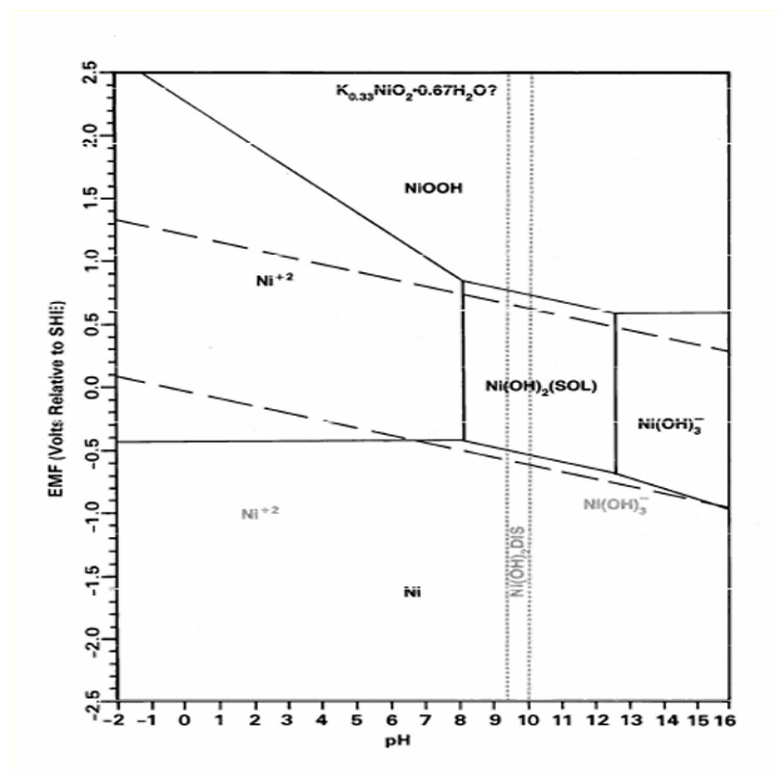
Rovnice reakce v roztoku dusičnanu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [2] :



K reakcím popsaným v rovnicích jedna a dva, dochází za nepřítomnosti elektrického proudu. Pokud však dojde v roztoku k průtoku elektrického proudu, přidají se do reakce elektrony (třetí rovnice) a dochází k vyloučení hydroxidu nikelnatého na elektrodě (čtvrtá rovnice):



Protože je výroba sintrovaných elektrod technicky náročná a finančně velmi nákladná, používají se výhradně v náročnějších odvětvích jako je kosmonautika, letectví a pro armádní aplikace.



Obr. 7 Pourbaixův diagram pro nikl [2]

Nanášení tenkých vrstev hydroxidu niklu se často využívá v oblasti výzkumu vlastností hydroxidu niklu a reakcí probíhajících na něm. Průběh reakce na tenké elektrodě je časově velmi krátký a díky tomu jsme schopni rychle pozorovat a zkoumat vlivy různých druhů příměsí a postupnou degradaci materiálu, i pokud zachováme velké množství probíhajících cyklů.

Cyklická Voltametrie:

Cyklická voltametrie je jednou z metod řadících se mezi metody experimentálně potenciodynamické. Ty se v poslední době velice rozšířily mezi ostatní laboratorní metody. Díky této pokrokové metodě můžeme získat charakteristické rysy zkoumaného materiálu, jak z pohledu mechanismu elektronového děje, tak z kinetického hlediska. Charakteristickým prvkem cyklické voltametrie je plynulý nárůst potenciálu pracovní elektrody od jedné mezní hodnoty ke druhé mezní hodnotě a zpět do počátečního bodu. Jedním z aspektů, které můžeme ovlivňovat, jsou vlastnosti elektrolytu (konkrétně pomocí teploty či koncentrací aktivní látky). Ze závislosti proudu, který protéká měřicí elektrodou, a potenciálu elektrody samotné zjistíme polarizační křivku. Může být také nazývána elektrochemickým spektrem systému. U studovaného vzorku může docházet k elektrodovým dějům vratným či nevratným. U vratných dějů odpovídá každé reakci jeden proudový pík zobrazující se na potenciodynamické polarizační křivce. Pokud dojde k situaci, kdy jsou si rovnovážné potenciály těchto reakcí blízké, může dojít k jejich vzájemnému překrytí. Každý takový pík má charakteristický potenciál označovaný E_p a proud I_p . Počet těchto „píků“ je počtem kroků v reakčním mechanismu. Provázanost mezi těmito píky umožňuje určit, které dané reakce si vzájemně odpovídají. Díky počítači jsme poté schopni poměrně jednoduše vyhodnotit naměřené výsledky a získat tak přehled základních informací týkajících se měřeného vzorku.

Impedanční spektroskopie:

Impedanční spektroskopie je měřicí metoda, při které se do vzorku použije signál, který má různé kmitočty a amplitudy. Signál je střídavý, sinusového průběhu. Ze změny poměru reálné a imaginární složky impedance jsme potom schopni určit vnitřní odpor materiálu, odpor roztoku a někdy i kapacitu (v tomto případě tomu tak ovšem nebylo). Bohužel v případě materiálů vytvořených elektropozicí, není určení odporu vrstvy pomocí Impedanční spektroskopie zcela přesné.

3. Praktická část

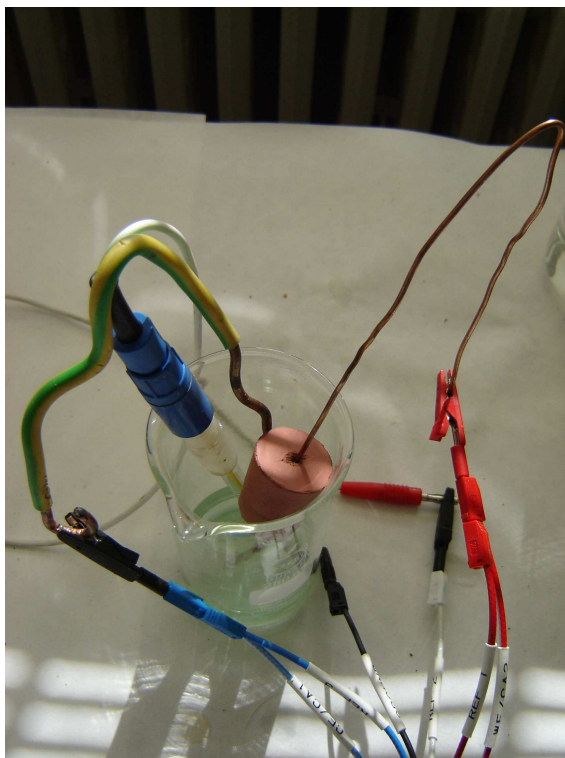
3:1 Elektrodepozice

3.1.1 Odleptávání plechu pomocí HNO_3 a elektrodepozice

Abychom se vůbec dostali k čistému niklovému plechu, bylo potřeba odleptat mastnotu a další příměsi, která v něm byla obsažena z výrobního procesu. Pro odleptání niklového plechu byla nejdříve použita kyselina chlorovodíková (HCl). Tím však docházelo ke kontaminaci elektrody ionty chlóru. Protože elektrodepozice je vytvářena za použití $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan nikelnatý), ukázalo se jako výborné řešení využití směsi HNO_3 a H_2O_2 (kyseliny dusičné a peroxidu vodíku) namísto původní HCl . Nesporným kladem tohoto řešení je fakt, že pokud zůstanou po leptání na povrchu zbylé ionty N (dusíku), nedojde k degradaci elektrodepozičního procesu takovou měrou, jako tomu bylo v případě kontaminace ionty chlóru.

3.1.2 Průběh elektrodepozice

Elektrodepozice probíhala na již odleptaném a chemicky čistém niklovém plechu. V leptacím roztoku bylo použito 0,05M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan nikelnatý) a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan kobaltnatý) v příslušném poměru. Roztokem bylo 50ml destilované vody, pouze v případě velmi nízkých koncentrací Co (v případě Ni-Co 97:3, 98:2 a 99:1) jsme použili 200ml destilované vody, protože pro 50ml roztok by bylo nerealizovatelné přesně navážít množství použitého kobaltu (jednalo by se o jednotky tisícín gramu). Po namíchání roztoku byl plech vystaven jeho účinkům a „nadeponování“ Ni elektrody probíhalo po dobu 300s pod proudem 1mA. Výsledkem chemické reakce bylo uvolnění slabě viditelné vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (hydroxid nikelnatý).



Obr. 8 Ukázka zapojení při elektropozici

Příklad výpočtu hmotnosti poměru Ni:Co 6:4 v koncentraci 0,05 mol na 50ml roztoku:

Molární hmotnost Ni = 290,81g/mol a Co = 291,03g/mol.

$$Ni(6) = 290,81 \times 0,05 \times 0,05 \times 0,6 = \underline{\underline{0,4362g}}$$

$$Co(4) = 291,03 \times 0,05 \times 0,05 \times 0,4 = \underline{\underline{0,29103g}}$$



Obr. 9 Ukázka váhy na vážení přesných vzorků

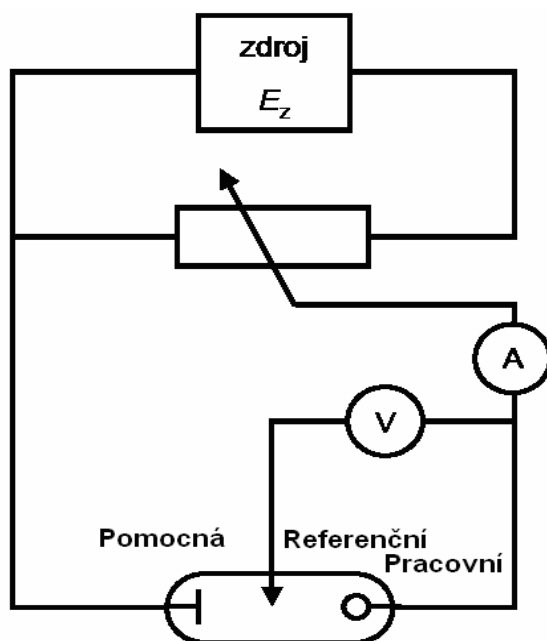
3.2 Impedanční spektroskopie

Při Impedanční spektroskopii jsme použili signálu, který se pohyboval v rozsahu 100kHz až 100mHz. Elektrické zapojení i elektrodové složení bylo shodné se zapojením použitým při Cyklické Voltametrii. Při prvních Impedančních spektroskopiích jsme používali třech měření (při 0,1V, 0,3V a 0,42V). Později jsme přidali ještě čtvrté měření (znovu při 0,1V), pomocí kterého jsme zjistili vnitřní odpor vybité elektrody po cyklování.

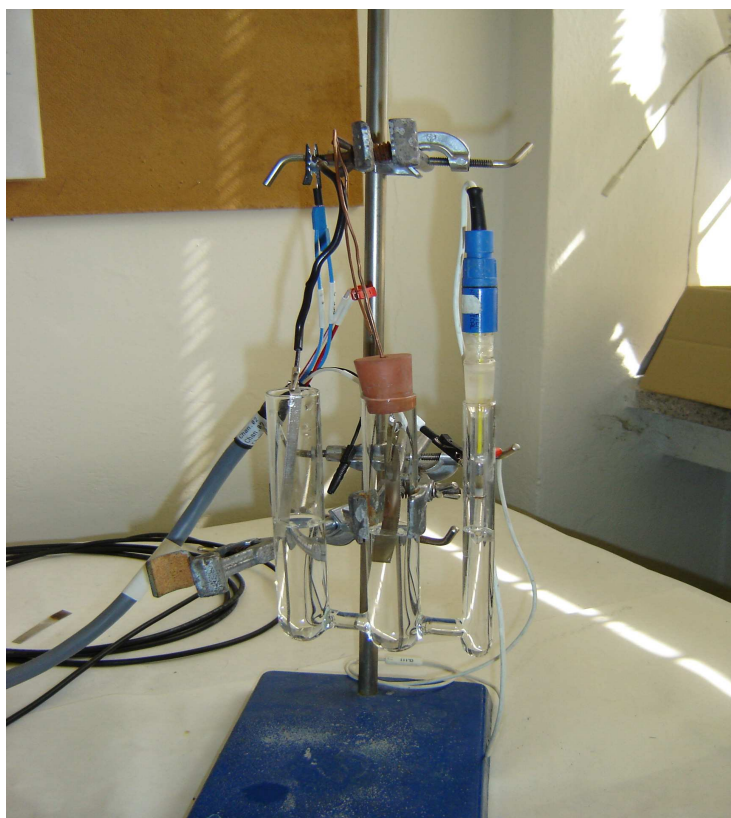
3:3 Cyklická Voltametrie

V našem případě probíhala voltametrie v rozsahu 0 – 0,6 V. Elektrolytem byl 6M roztok KOH (hydroxid draselný). Scan rate byl 10mV/s a plocha pracovní elektrody 3cm^2 . Jako referenční jsme používali Hg/Hg₀ elektrodu (napětí na referenční elektrodě bylo v nulové hodnotě grafu cyklické voltametrie 0,11V. Toto napětí se liší podle prostředí, ve kterém elektrodu používáme ale nikdy není nulové napětí skutečně nulovým) a protielektrodu tvořila elektroda Platinová (Pt). Platinová protielektroda je přesnější než protielektroda

Niklová, kterou jsme využívali při elektrodepozici. Při elektrodepozici jsme však Platinu jako protielektrodu použít nemohli, protože hrozilo nanesení příměsí a mohlo dojít k jejímu poškození. To jsme nehodlali kvůli ceně platiny riskovat a proto při elektrodepozici použili již zmíněnou protielektrodu Niklovou, která byla pro výsledky elektrodepozice dostačující.



Obr. 10 Ukázka zapojení pro Cyklickou Voltametrii



Obr. 11 Zapojení pro cyklickou voltametrii (voltametrie na vzorku ještě neproběhla)



Obr. 12 Zapojení pro cyklickou voltametrii (voltametrie již na pracovní elektrodě proběhla)

Na této fotce si můžeme všimnout, že pracovní elektroda je po proběhnutí volumetrie zabarvena do černo-hnědého odstínu. Tento jev je způsoben kobaltem, který se zcela nevybílí a zanechává na elektrodě toto charakteristické zbarvení.

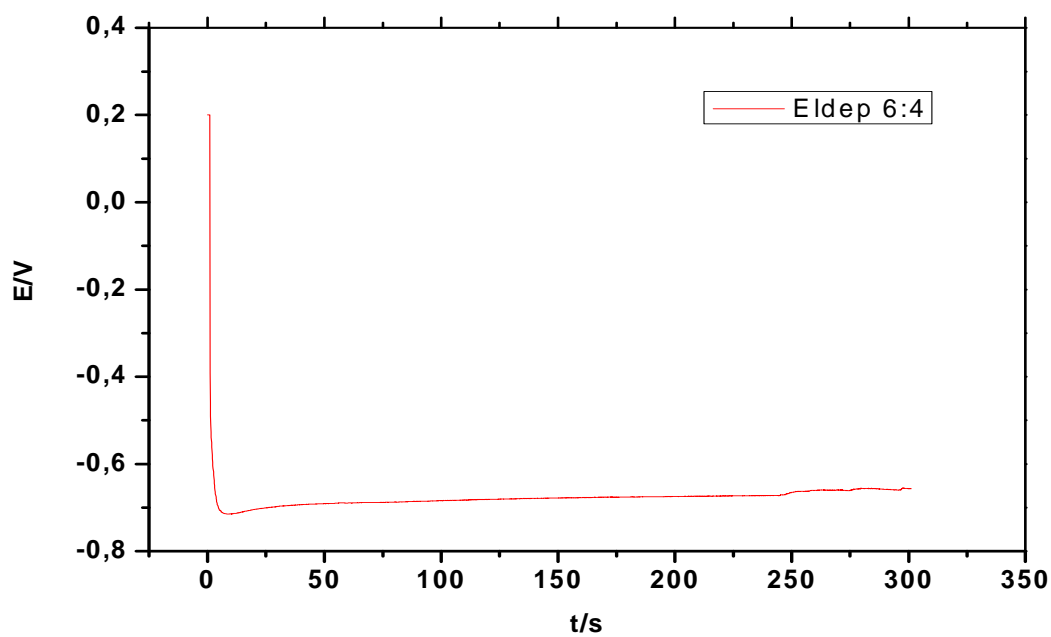


Obr. 13 Pracovní stanice BioLogic

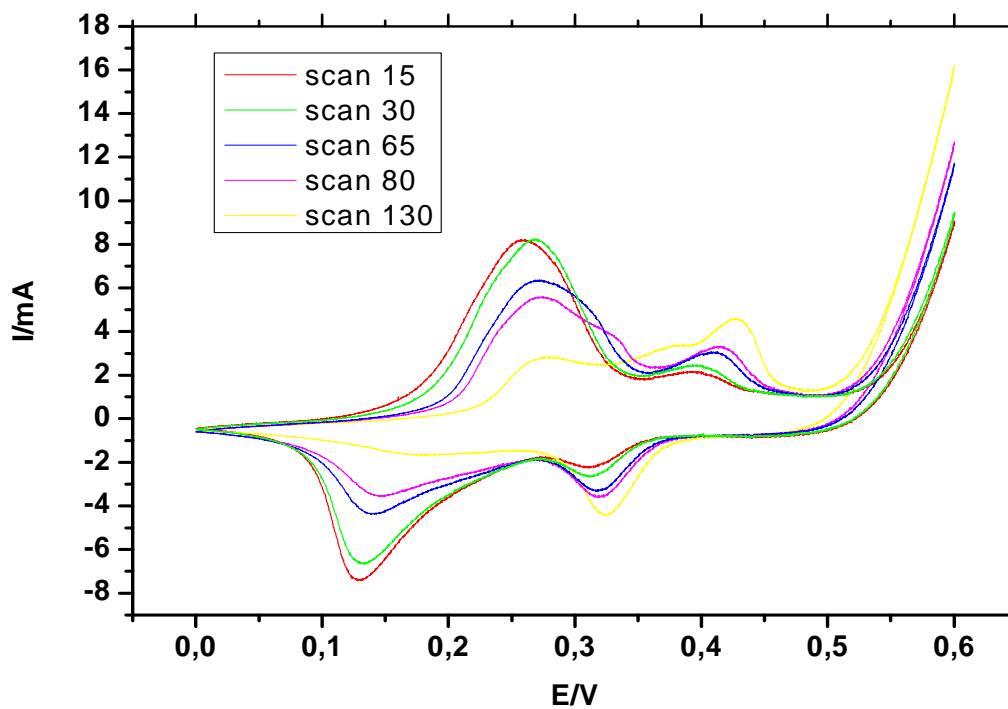


Obr. 14 Pracovní elektroda čistého niklu po cyklické voltametii

Na elektrodě je vidět lehce načernalý odstín. To je způsobeno tím, že elektroda nebyla při voltametii úplně vybita. Tento odstín je však o poznání světlejší než v případě příměsí Co.

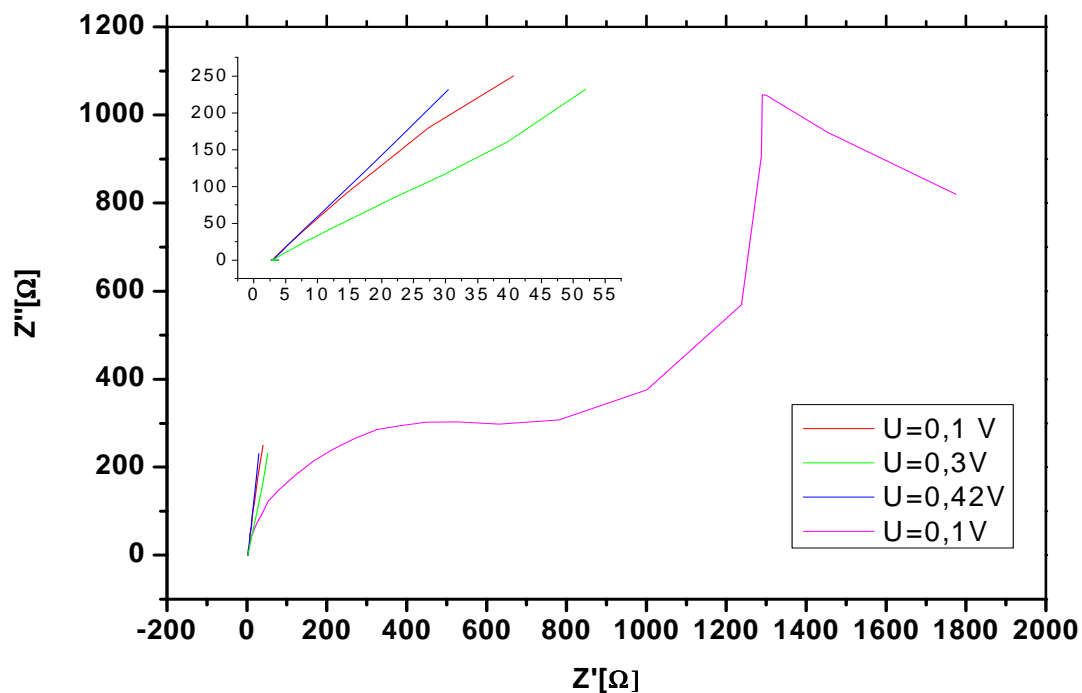


Obr. 15 Elektrodepozice NiCo 6:4



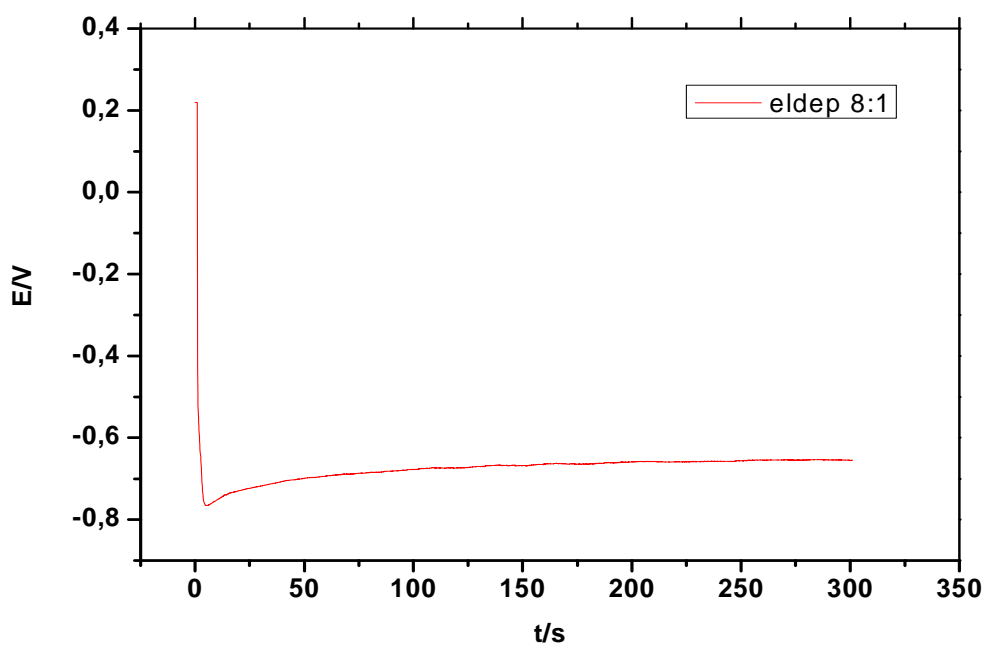
Obr. 16 Cyklická Voltametrie NiCo 6:4

Na grafu cyklické voltametrie Ni:Co 6:4 vidíme, jak α modifikace přechází do β modifikace. Děje se tak téměř okamžitě už při 15 scanu, z čehož vyplývá, že tato koncentrace Ni a Co je velice nestabilní. Zároveň je patrný značný pokles kapacity při přechodu do β modifikace.

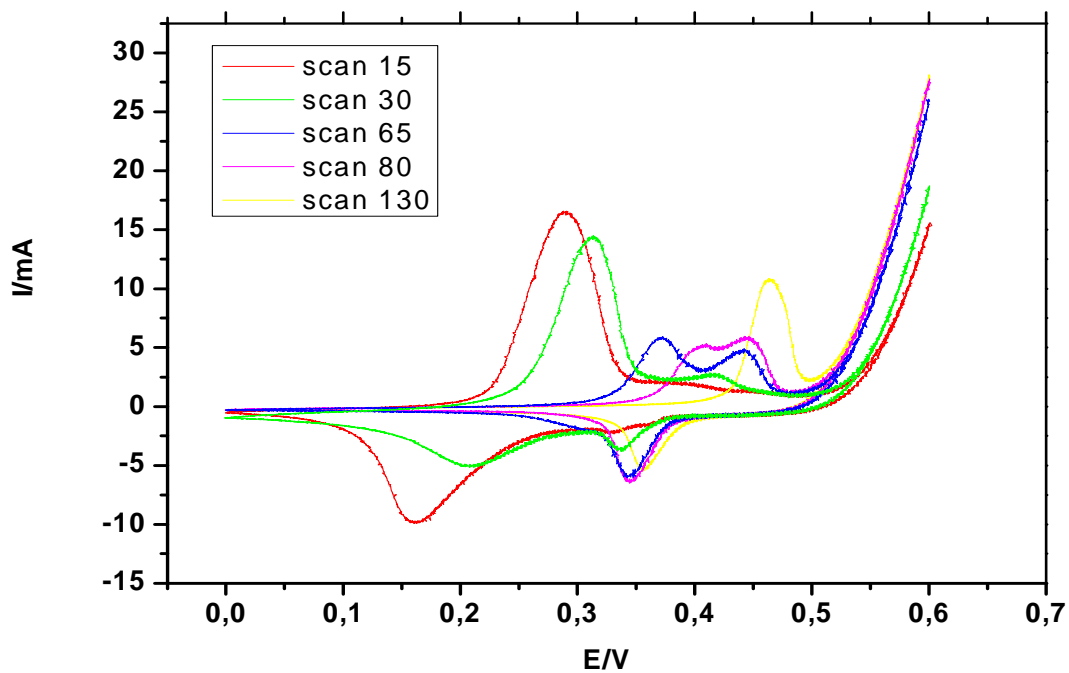


Obr. 17 Impedanční spektroskopie NiCo 6:4

Z grafu Impedanční spektroskopie NiCo 6:4 můžeme odečíst odpor nanesené vrstvy Ni:Co při jednotlivých etapách nabíjení akumulátoru. Oproti Impedančním spektroskopickým ostatních koncentrací niklu a kobaltu je už u 15 scanu pro tuto koncentraci pozorovatelné nabití vrstvy. To jsme poznali z toho, že odpor je při 15 scanu pouze 40Ω , zatímco u ostatních koncentrací byl v této oblasti jednotky až desítky $k\Omega$. K tomuto významnému rozdílu impedancí dochází díky značné koncentraci Co, což posunuje nabíjecí napětí akumulátoru do oblasti okolo $0,05\text{ V}$ (u ostatních koncentrací docházelo k nabíjení až za $0,1\text{ V}$).



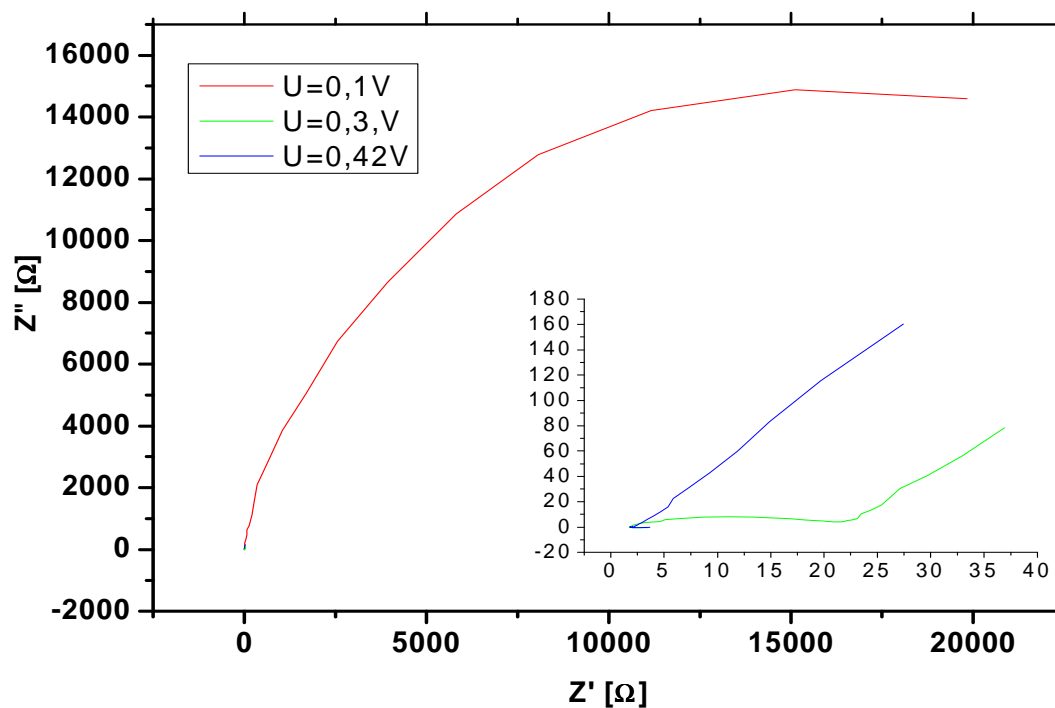
Obr. 18 Elektrodepozice NiCo 8:1



Obr. 19 Cyklická Voltametrie Ni:Co 8:1

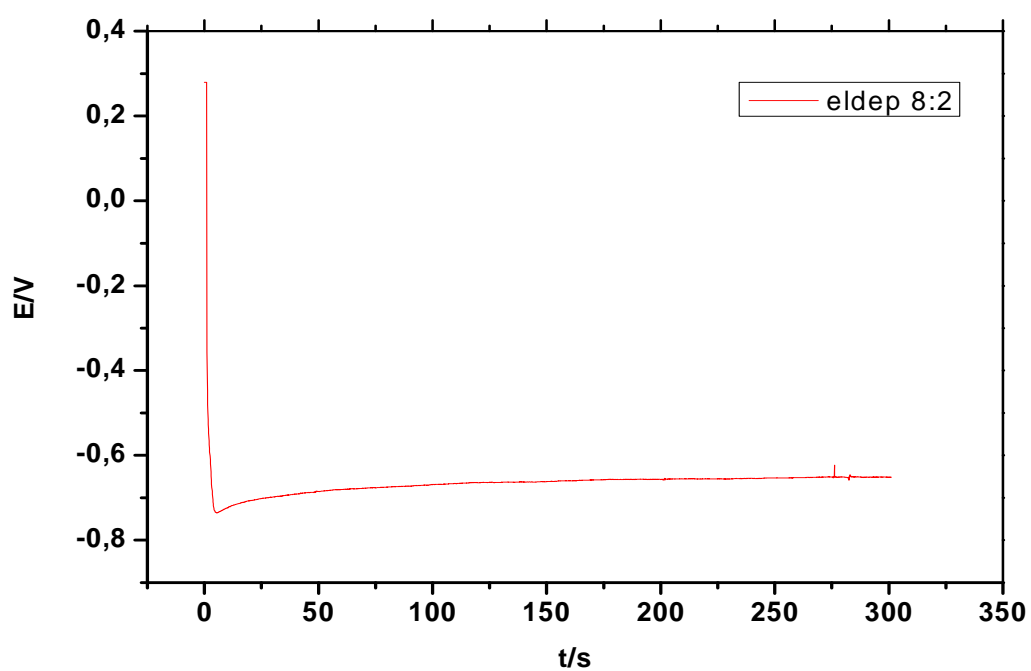
Při Cyklické Voltametrii Ni:CO 8:1 už nedocházelo k přechodu z α na β modifikaci okamžitě, tak jako v případě poměru 6:4 ale až při 65 scanu. Na tomto scanu je vidět že velikost píků α a β modifikace je velice podobná, zatím ještě lehce převládá α modifikace. U

80. scanu již tomu tak není a začíná pozvolna převládat β modifikace. Při 130. scanu už je β modifikace ustálená a opět je patrný pokles kapacity akumulátoru.

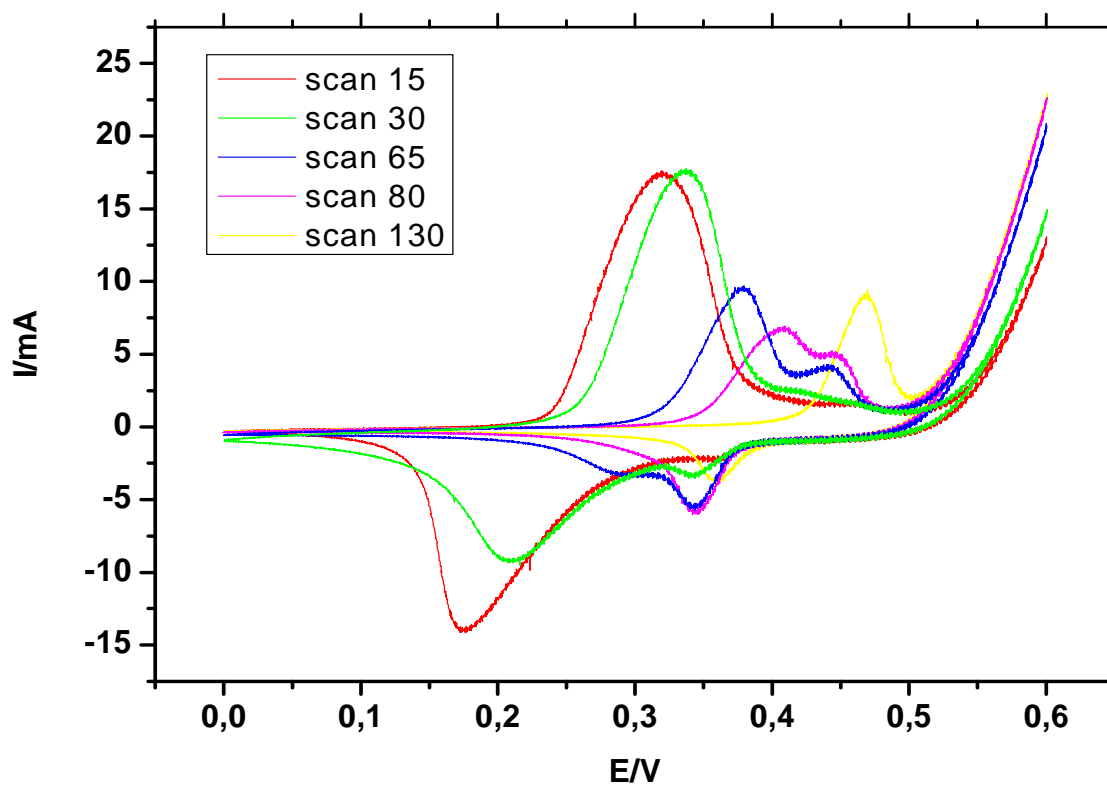


Obr. 20 Impedanční spektroskopie NiCo 8:1

Při vybitém stavu je odpor vrstvy 20k Ω , při nabíjení odpor klesá až na 35 Ω a při úplném nabití akumulátoru se ustálí na 27 Ω .

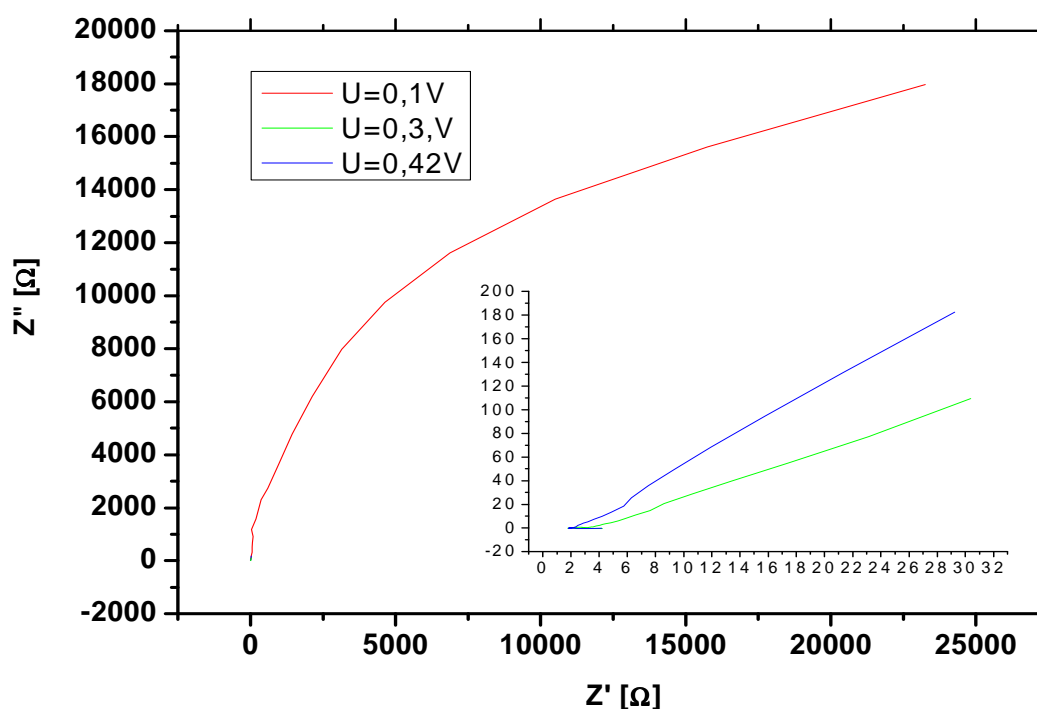


Obr. 21 Elektrodepozice NiCo 8:2



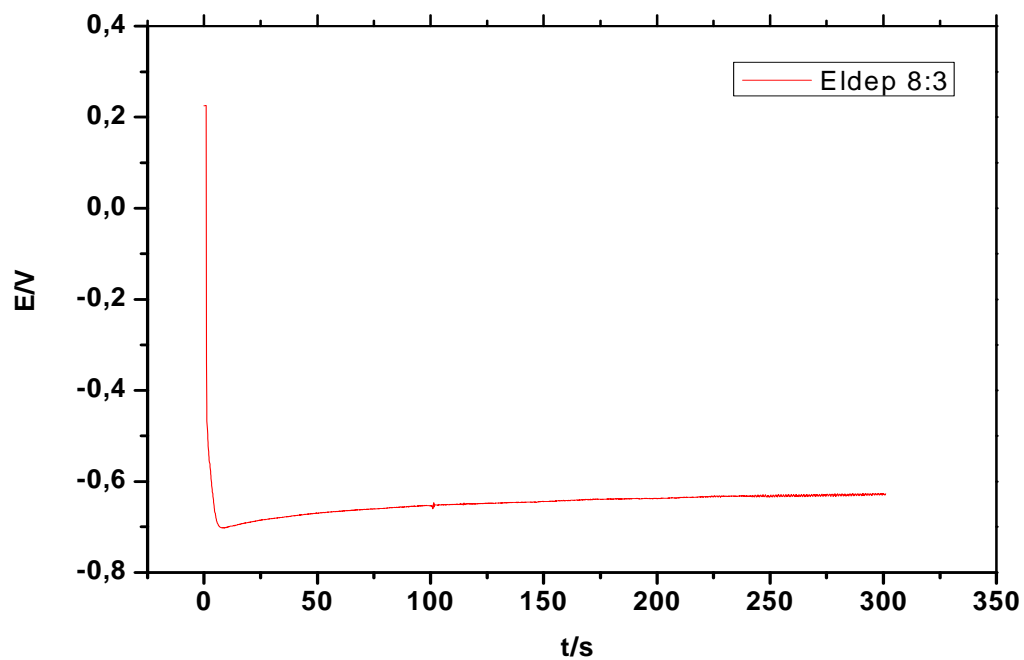
Obr. 22 Cyklická Voltametrie NiCo 8:2

Pokud porovnáme Cyklickou Voltametrii NiCo 8:2 s Cyklickou Voltametrií 8:1 zjistíme, že u poměru 8:2 převládá výrazně u 65 scanu pík α modifikace před „píkem“ β modifikace. U koncentrace 8:1 tomu tak nebylo. Zároveň u 80 scanu je pík α modifikace stále o něco vyšší než pík β modifikace. U 130. scanu už je β modifikace ustálená a má přibližně stejnou kapacitu jako u poměru 8:1. Oproti poměru 8:1 došlo k lehkému posunu napájecího napětí.

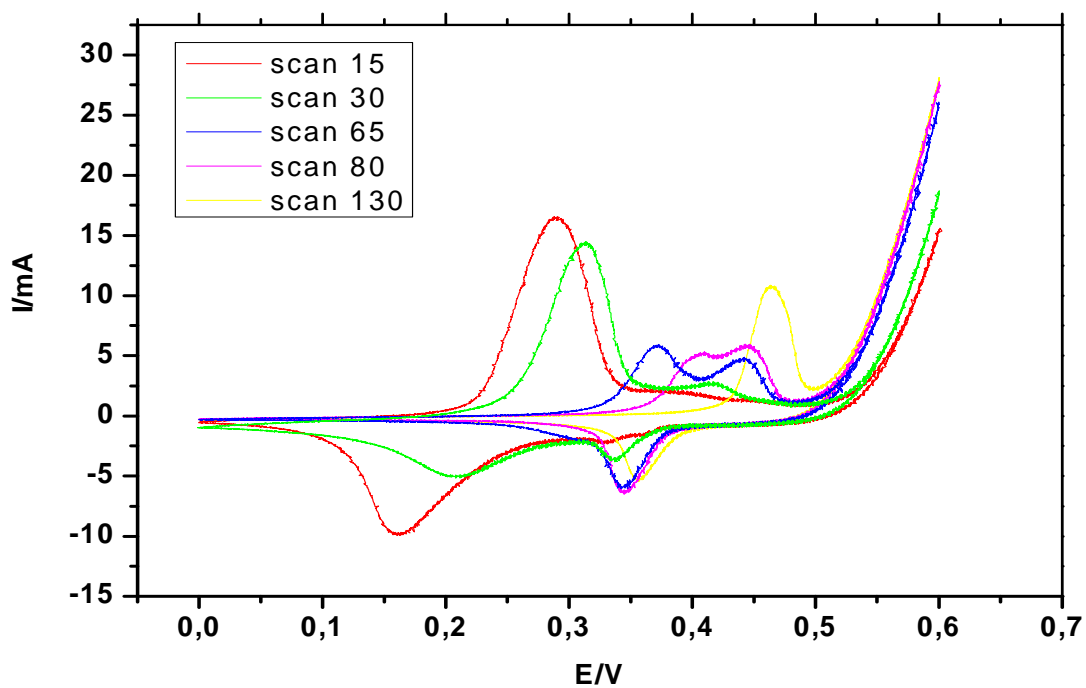


Obr. 23 Impedanční spektroskopie NiCo 8:2

Odpor vrstvy při vybití byl $23\text{k}\Omega$, při nabíjení klesl na 32Ω a na této hodnotě se ustálil i po úplném nabití.

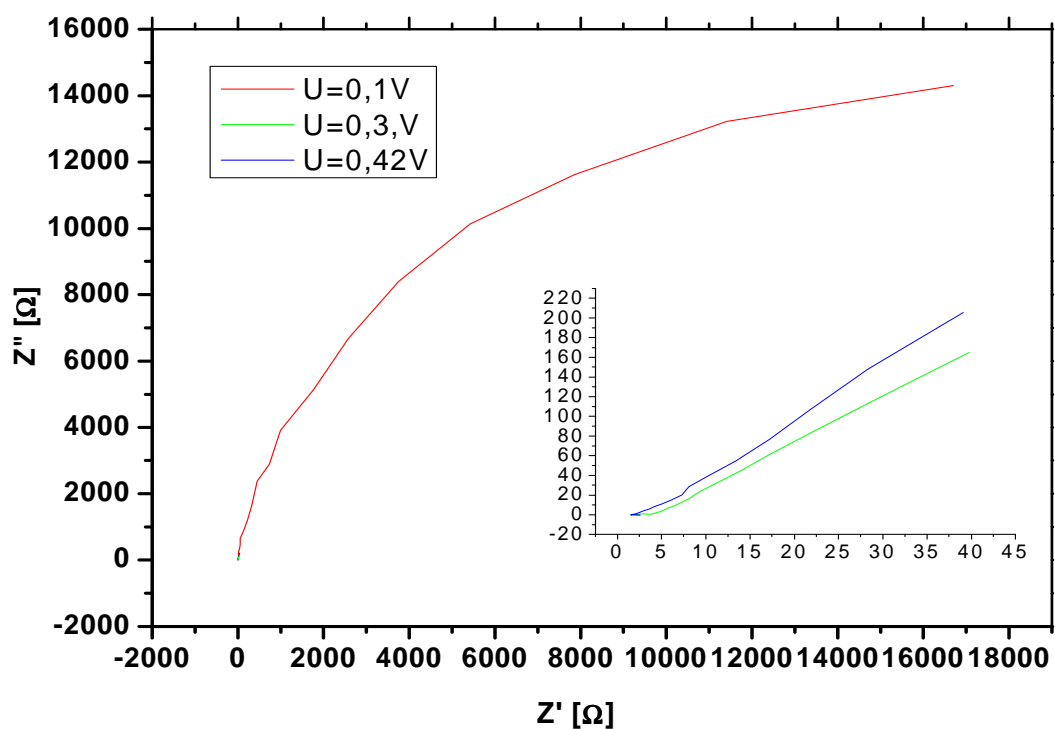


Obr. 24 Elektrodepozice NiCo 8:3



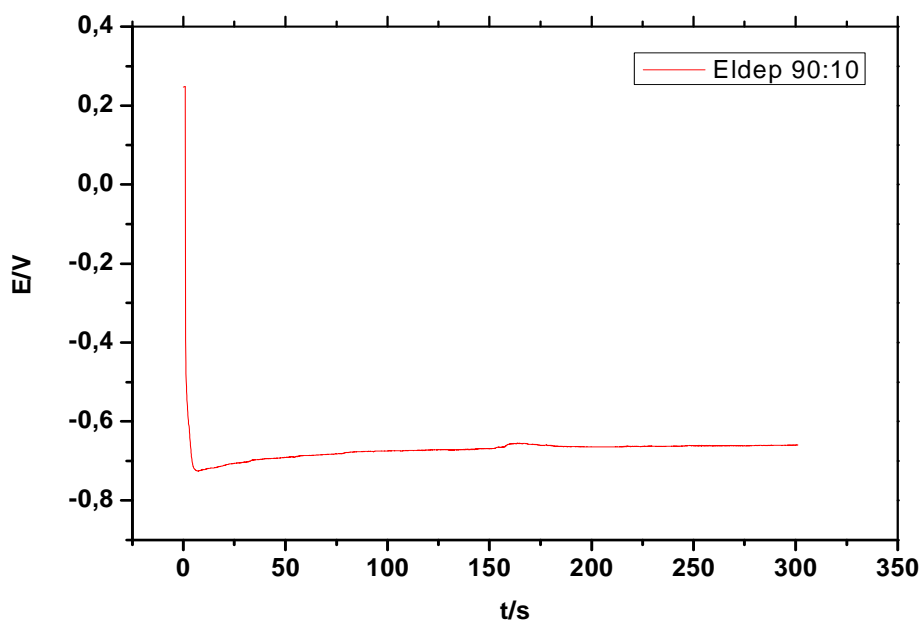
Obr. 25 Cyklická Voltametrie NiCo 8:3

Výsledky Cyklické Voltametrie NiCo 8:3 byly velice podobné výsledkům v poměru 8:1.

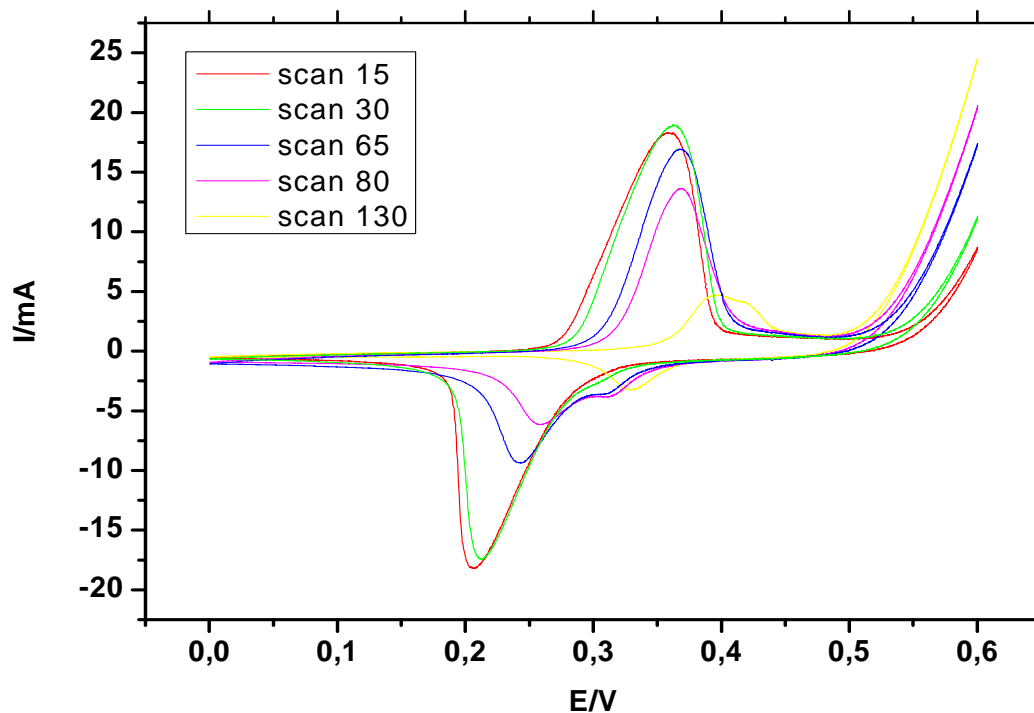


Obr. 26 Impedanční spektroskopie NiCo 8:3

Odpor nenabité vrstvy v poměru 8:3 byl $17k\Omega$ a s nabíjením akumulátoru klesl až hodnotu 38Ω , kde se ustálil i při úplném nabití.

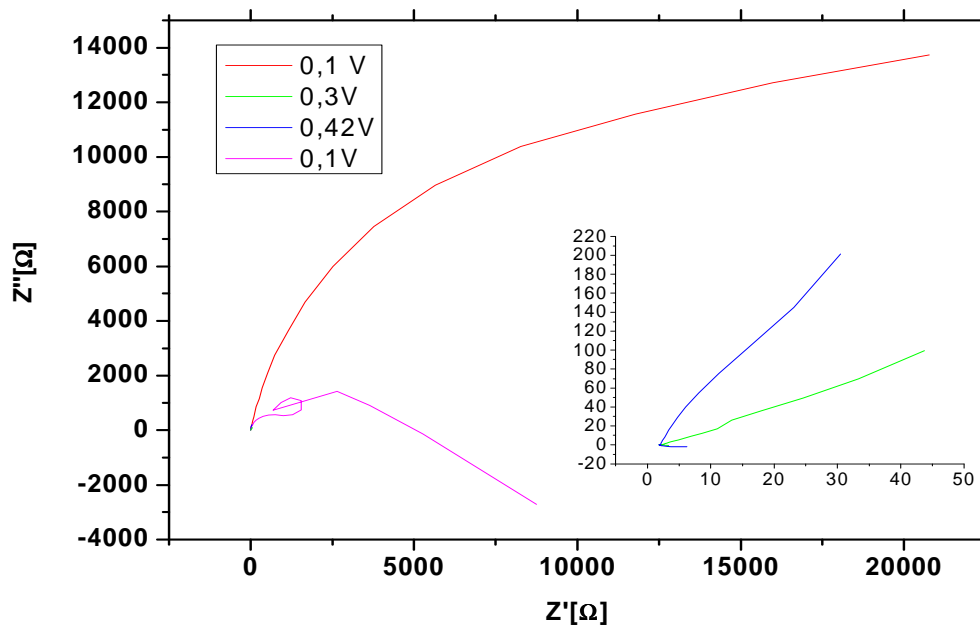


Obr. 27 Elektrodepozice NiCo 90:10



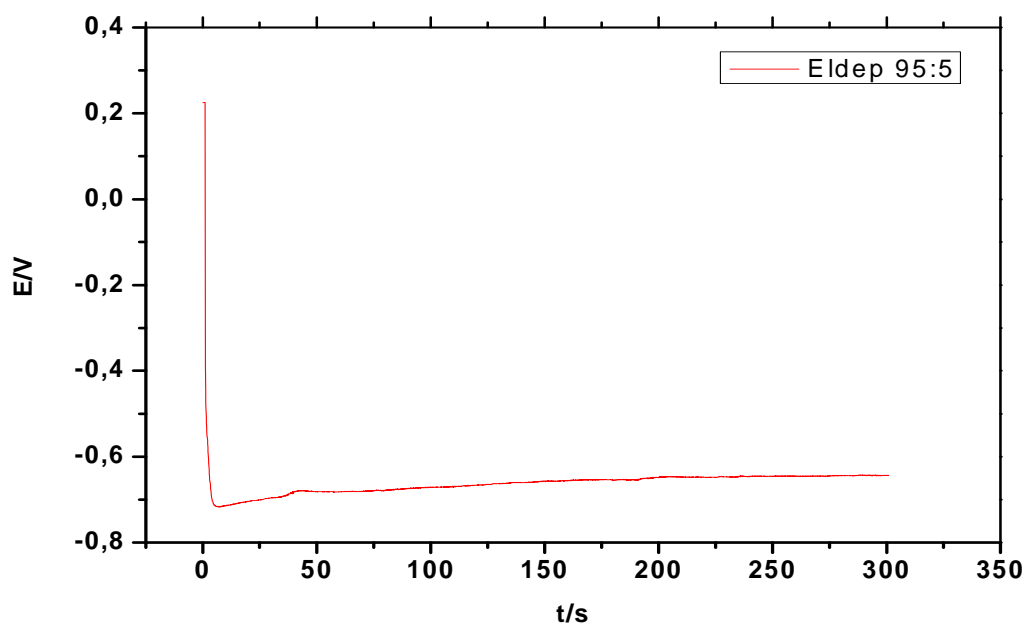
Obr. 28 Cyklická Voltametrie NiCo 90:10

U tohoto poměru je patrné, že nedochází k přechodu na β modifikaci až do doby proběhnutí 130. scanu. Zároveň je tato β modifikace výrazně menší než počáteční α modifikace a dochází k velkému poklesu kapacity akumulátoru. Oproti předchozím poměrům stoupla hodnota nabíjecího i vybíjecího napětí.

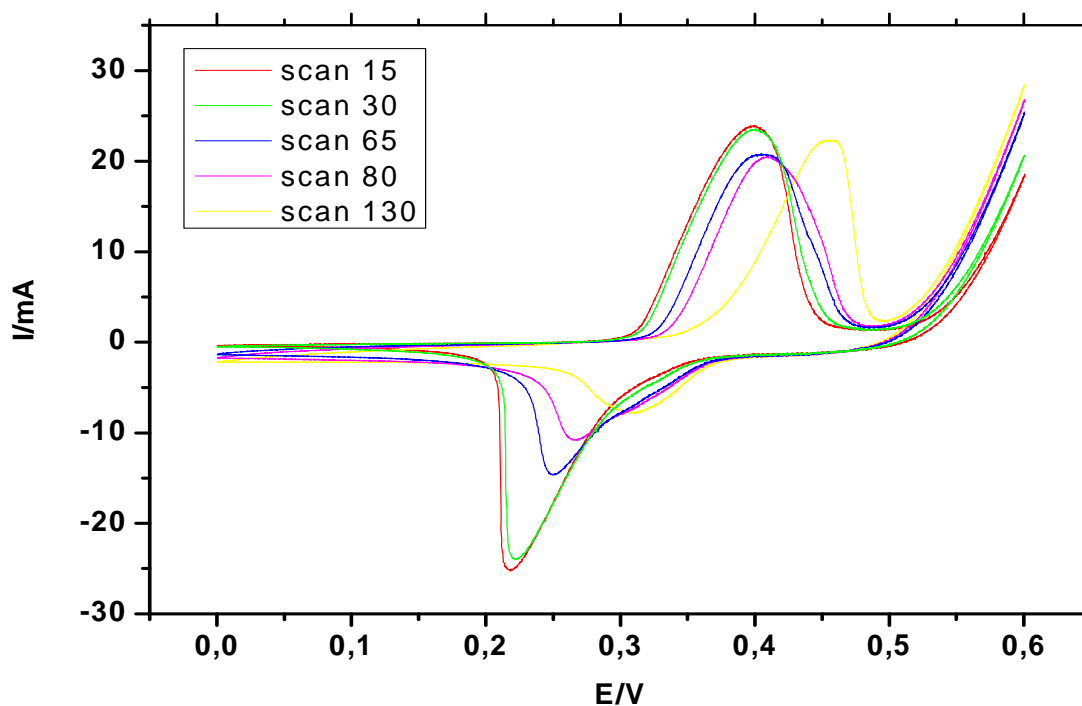


Obr. 29 Impedanční spektroskopie NiCo 90:10

Odpor vybité vrstvy akumulátoru byl 20k Ω a při nabíjení klesl na hodnotu 45 Ω . Při úplném nabití akumulátoru se ustálil na hodnotě 30 Ω . Při vybíjení akumulátoru došlo k opětovnému zvětšení odporu vrstvy na hodnotu 8k Ω .

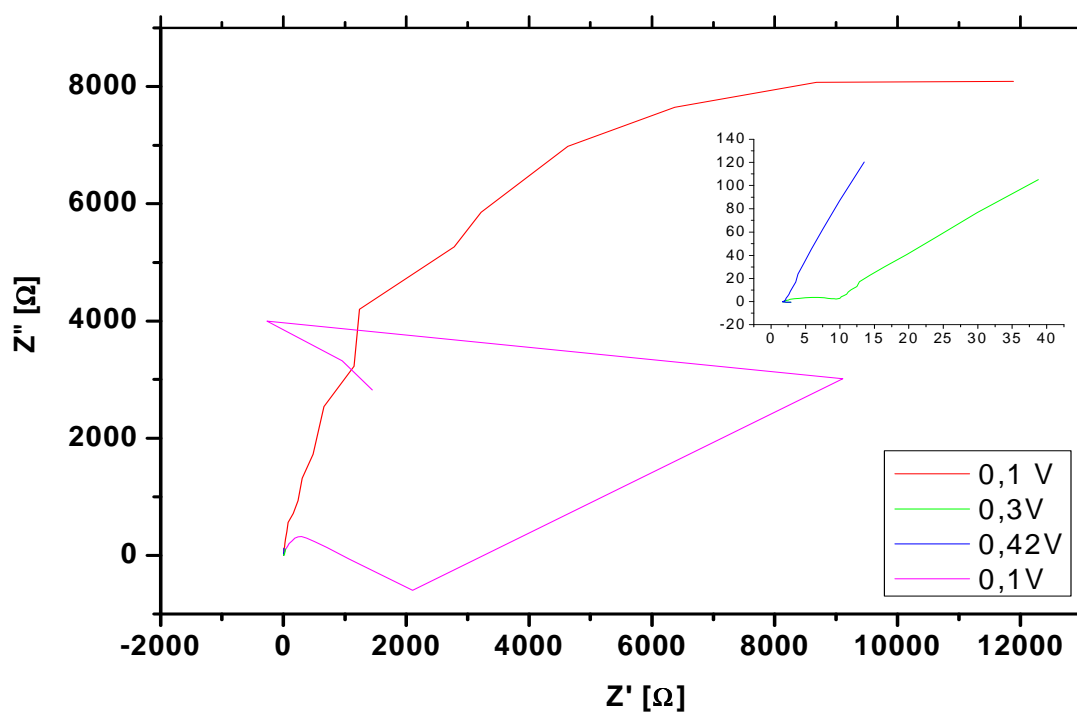


Obr. 30 Elektrodpozice Ni:Co 95:5



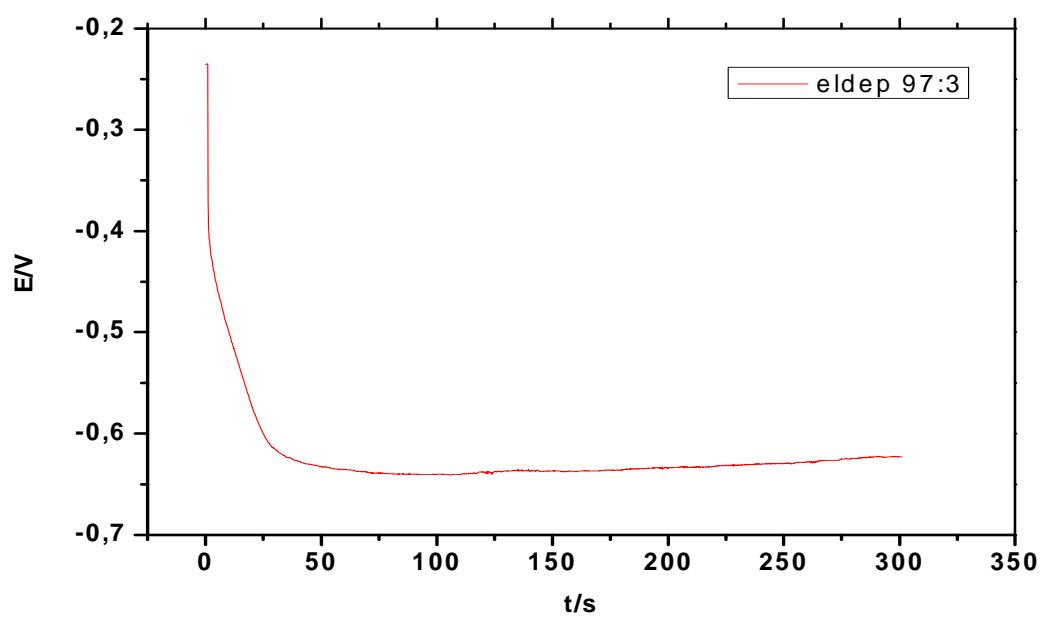
Obr. 31 Cyklická Voltametrie Ni:Co 95:5

U tohoto poměru Ni:Co dochází k přechodu z α do β modifikace plynule. Hodnota kapacity stabilizované β modifikace, se oproti počáteční α modifikaci téměř nezměnila, což značí velice dobrý poměr výkonu a stability produkovaného akumulátorem.

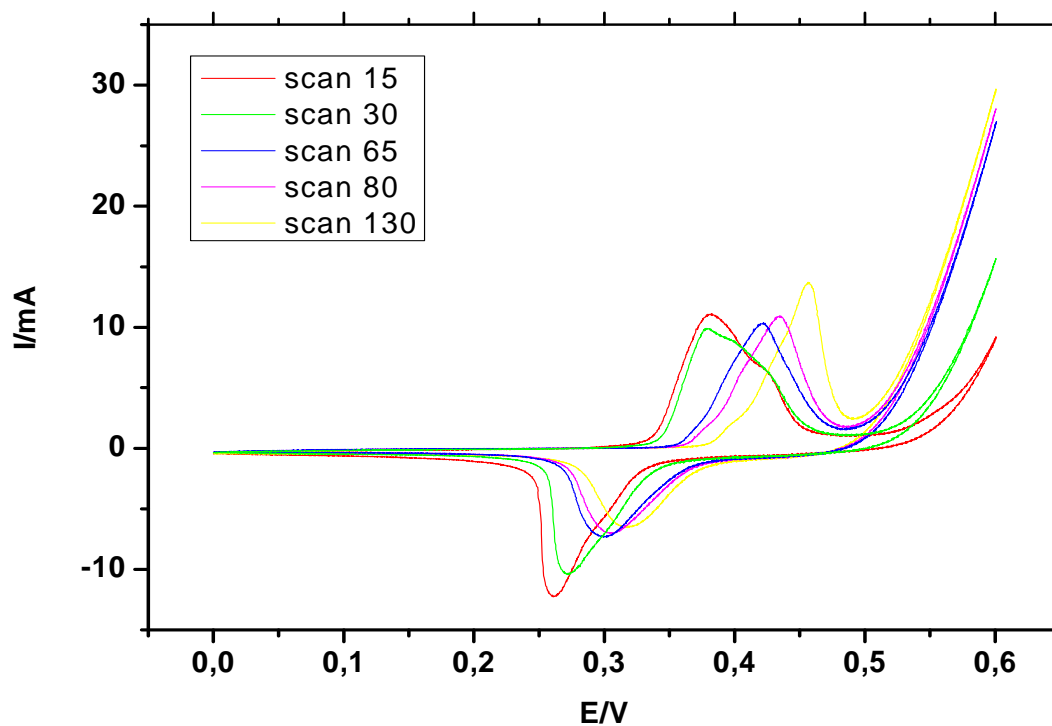


Obr. 32 Impedanční spektroskopie Ni:Co 95:5

Odpor nenabité vrstvy byl 12k Ω . Při nabíjení klesl na 40 Ω a při úplném nabití dosáhl hodnoty pouhých 13 Ω . Při vybíjení se pak ustálil v oblasti 9k Ω .

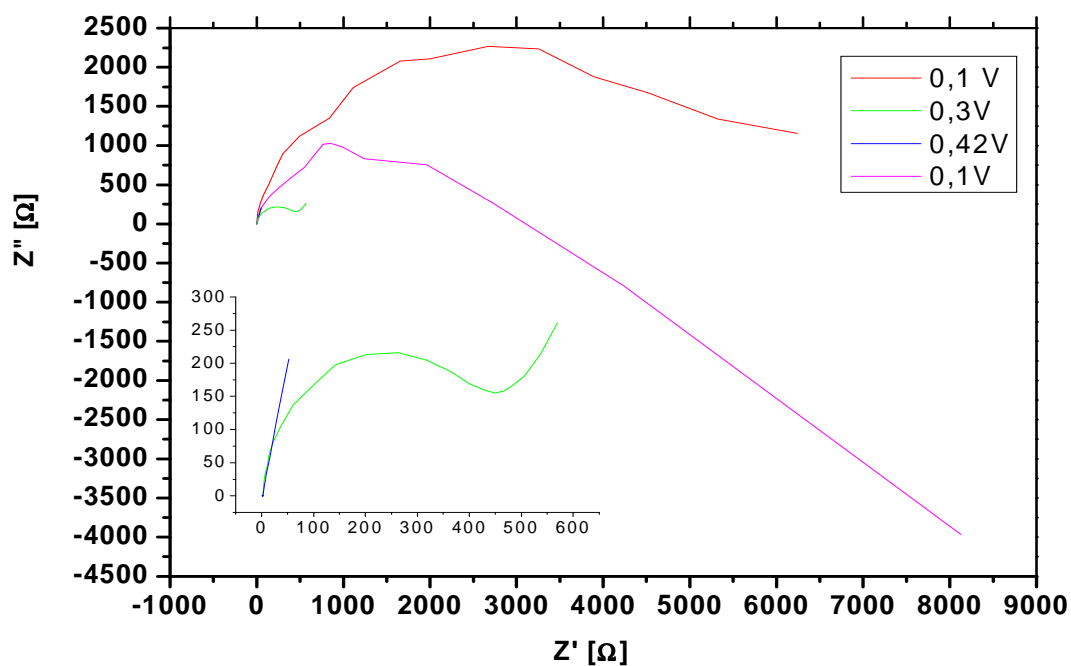


Obr. 33 Elektrodepozice Ni:Co 97:3



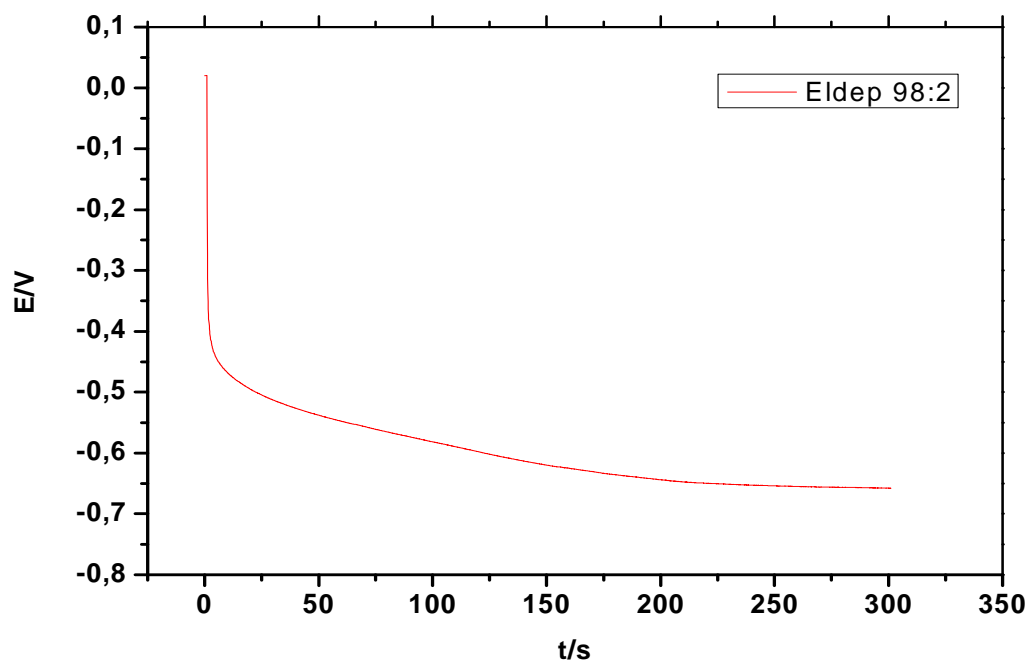
Obr. 34 Cyklická Voltametrie Ni:Co 97:3

U poměru 97:3 došlo při 130. scanu k ustálení β modifikace na hodnotě kapacity lehce vyšší než bylo u počáteční α modifikace. Oproti poměru 95:5 je však produkovaný proud akumulátoru menší asi o 10mA a proto bude kapacita akumulátoru v poměru Ni:Co 95:5 výrazně vyšší, než u akumulátoru s poměrem Ni:Co 97:3.

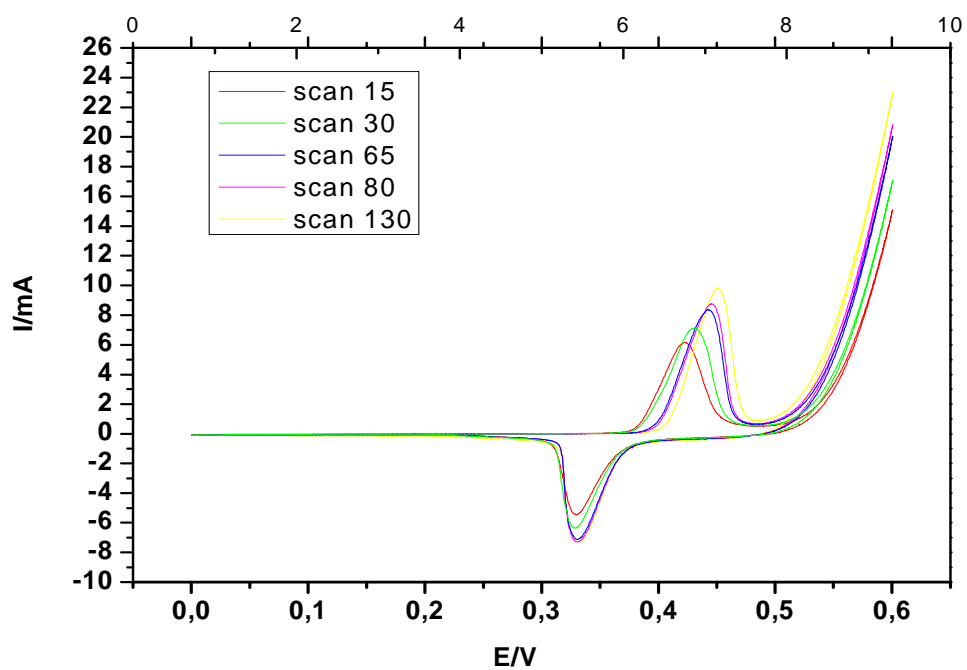


Obr. 35 Impedanční spektroskopie Ni:Co 97:3

U toho poměru dosahovala vybitá vrstva impedance 6,5k Ω . V průběhu nabíjení klesl odpor na hodnotu 550 Ω a při úplném nabití byla impedance asi 50 Ω . Při vybíjení byla impedance vrstvy větší než na počátku, stoupla na hodnotu 8k Ω .

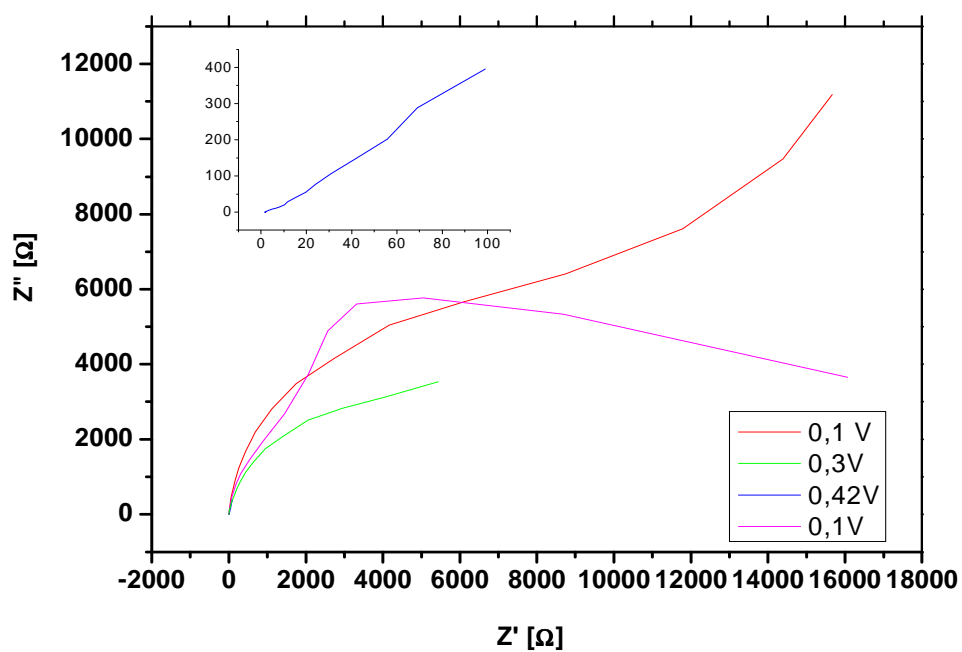


Obr. 36 Elektrodepozice Ni:Co 98:2



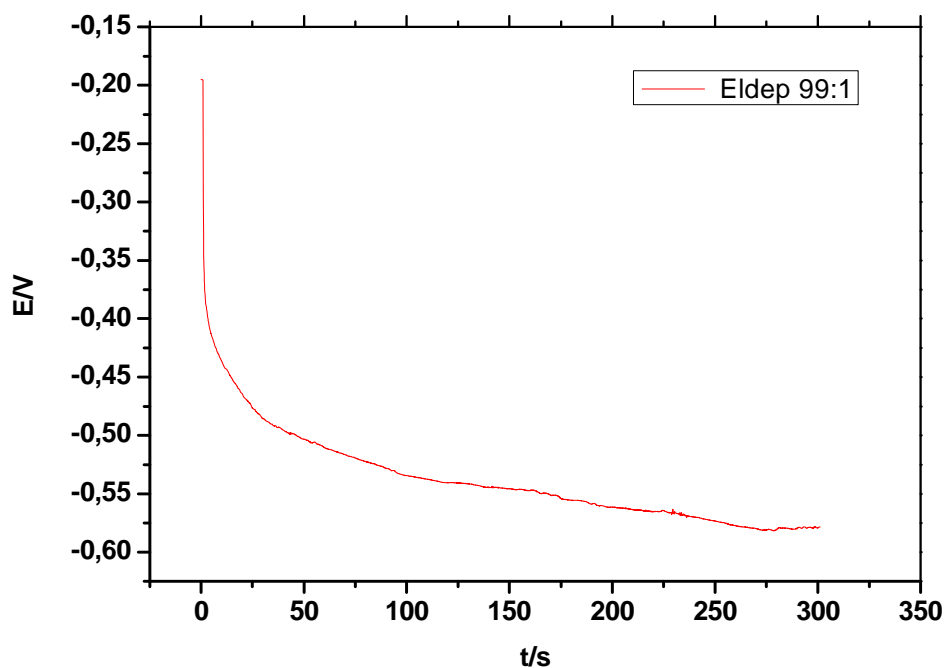
Obr. 37 Cyklická Voltametrie Ni:Co 98:2

U poměru 98:2 jsme došli k výsledkům podobným z Cyklická Voltametrie v poměru Ni:Co 97:3.

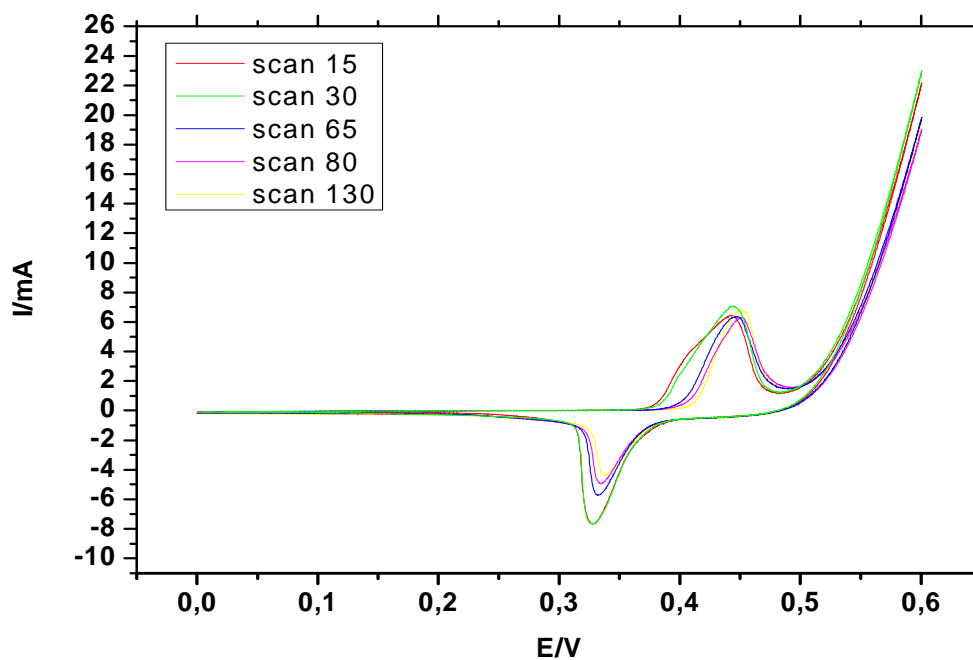


Obr. 38 Impedanční spektroskopie Ni:Co 98:2

Odpor vybité vrstvy klesl při nabíjení z původních $16\text{k}\Omega$ na $5,5\text{k}\Omega$. Při úplném nabití vrstvy dosahoval hodnoty 100Ω . Při vybití vrstvy opět stoupl na počátečních $16\text{k}\Omega$.

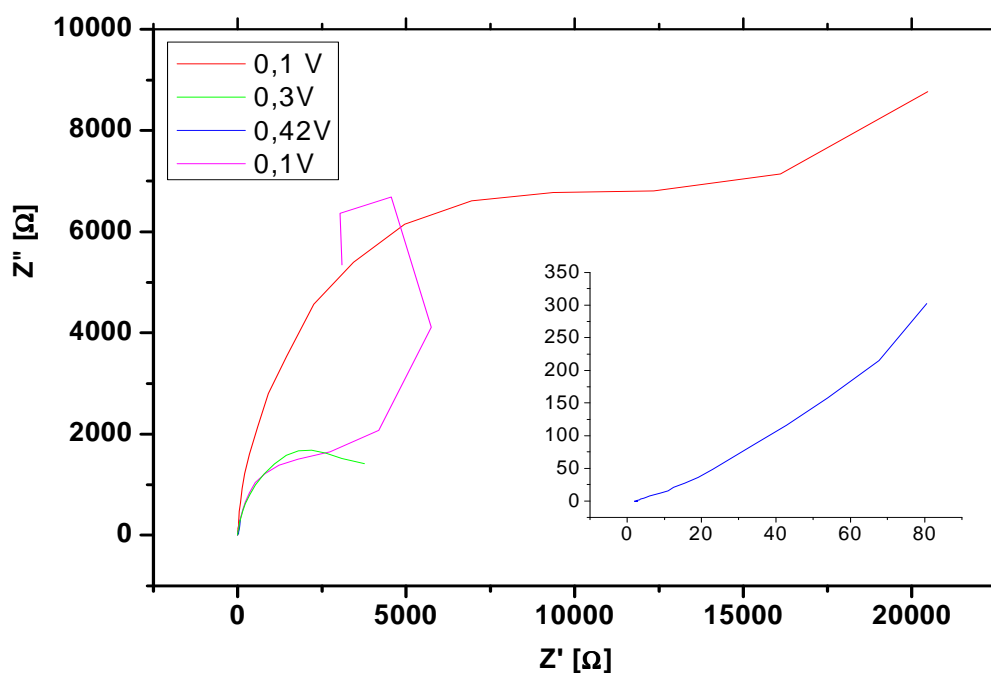


Obr. 39 Elektrodepozice Ni:Co 99:1



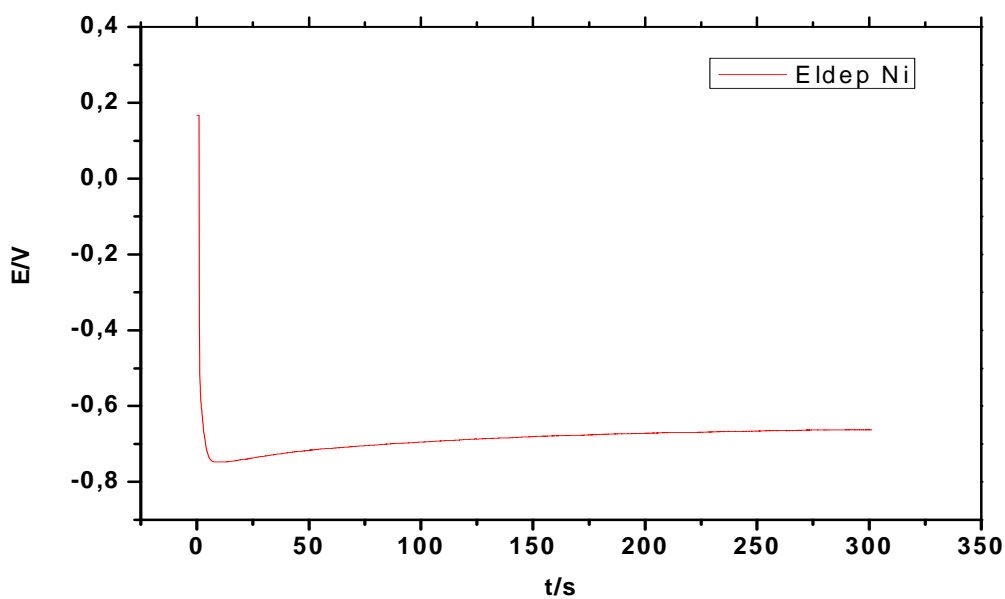
Obr. 40 Cyklická Voltametrie Ni:Co 99:1

Oproti poměru 98:2 klesla u poměru 99:1 hodnota proudu dodávaného akumulátorem téměř o polovinu a tím došlo k výraznému poklesu kapacity akumulátoru.

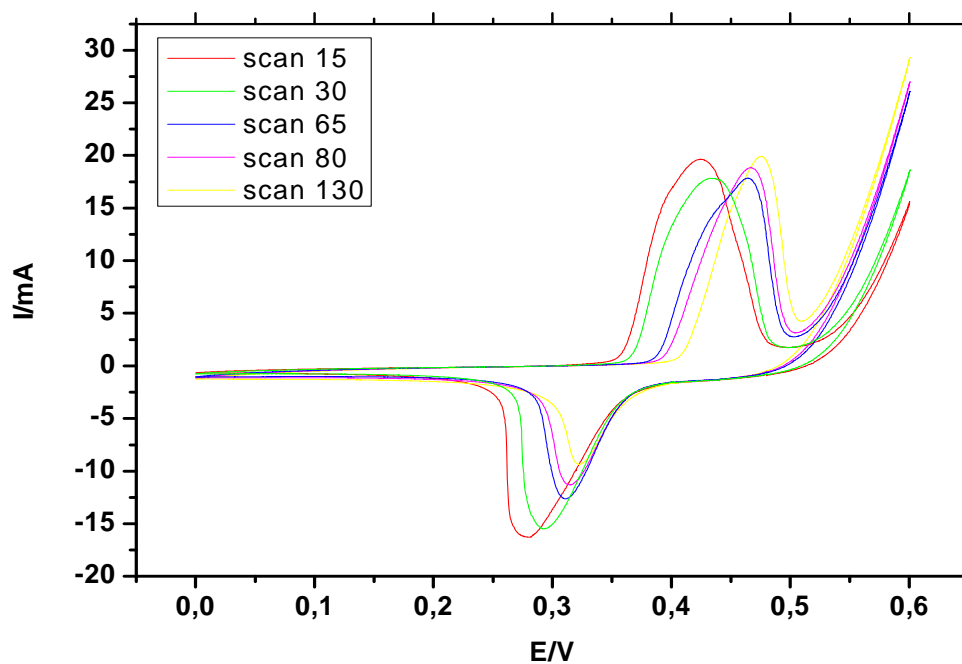


Obr. 41 Impedanční spektroskopie Ni:Co 99:1

Počáteční impedance vrstvy poklesla z hodnoty 20kΩ na 4,5kΩ a po úplném nabití zůstala na hodnotě 80Ω. Při úplném vybití dosáhla impedance hodnoty 6kΩ.

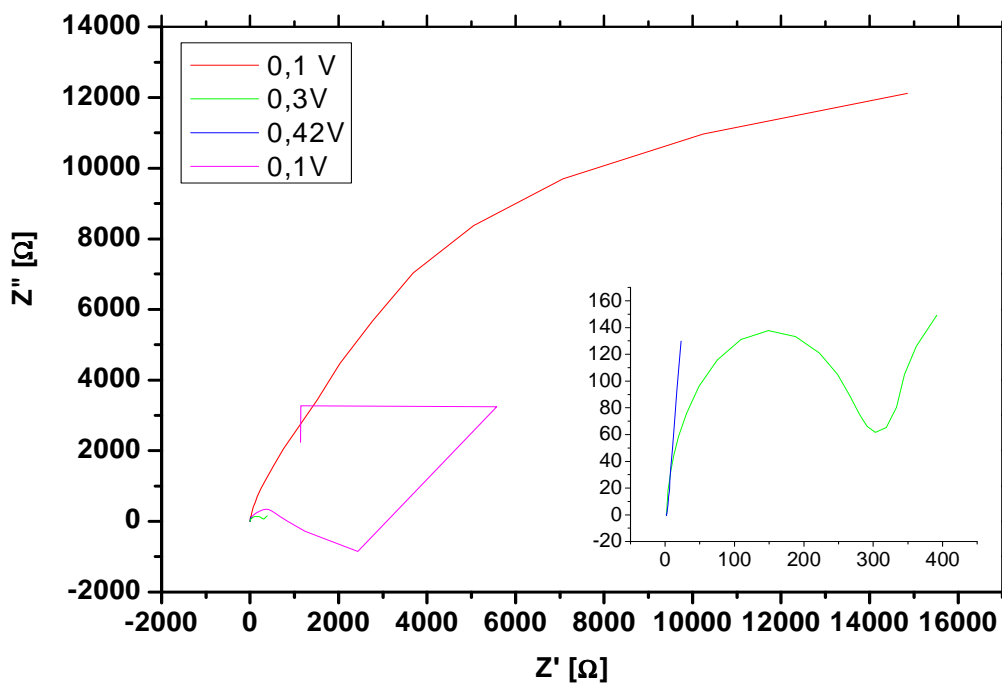


Obr. 42 Elektrodepozice čistého Niklu



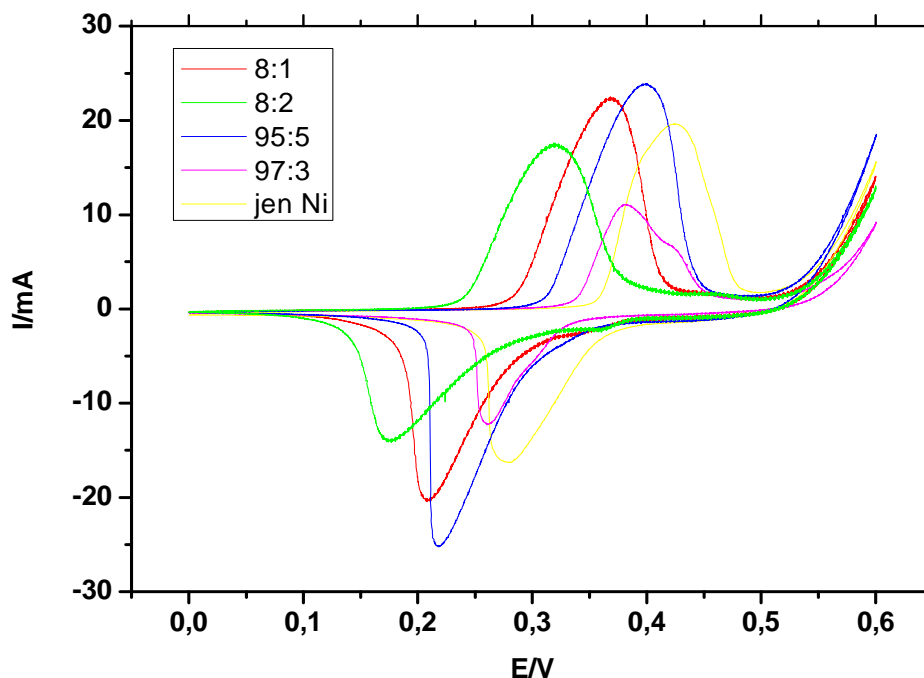
Obr. 43 Cyklická Voltametrie čistého Niklu

Hodnota vybíjecího i nabíjecího napětí byla ze všech vzorků nejvyšší. Zároveň hodnota proudu produkovaného elektrodou patřila k největším ze všech testovaných vzorků. Čistý nikl se tak projevil jako stabilní a poskytující dobrou kapacitu.



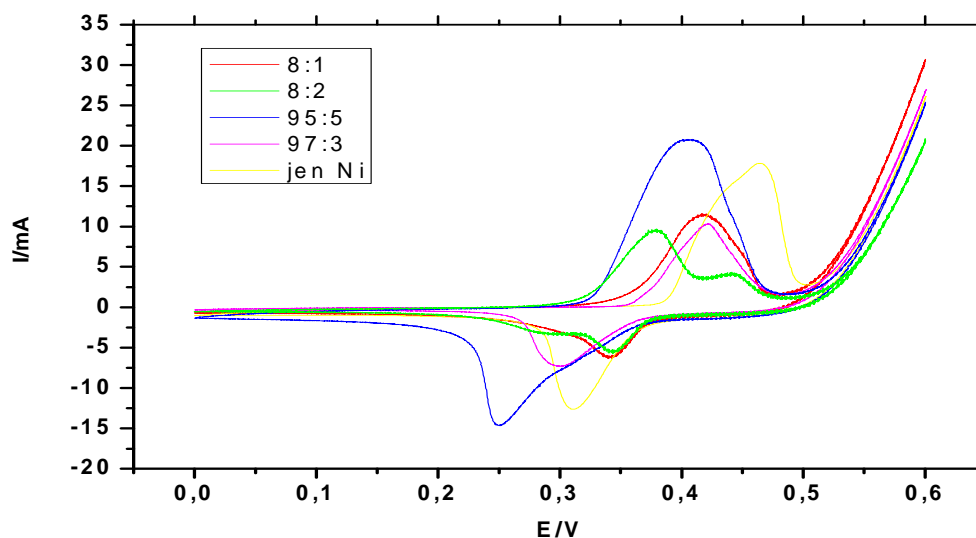
Obr. 44 Impedanční spektroskopie čistého Niklu

Opor vrstvy čistého niklu byl při vybití $14,5\text{k}\Omega$. Při nabíjení klesl na hodnotu 400Ω a po úplném nabití dosahoval hodnoty 20Ω . Při úplném vybití se hodnota ustálila na $6\text{k}\Omega$.



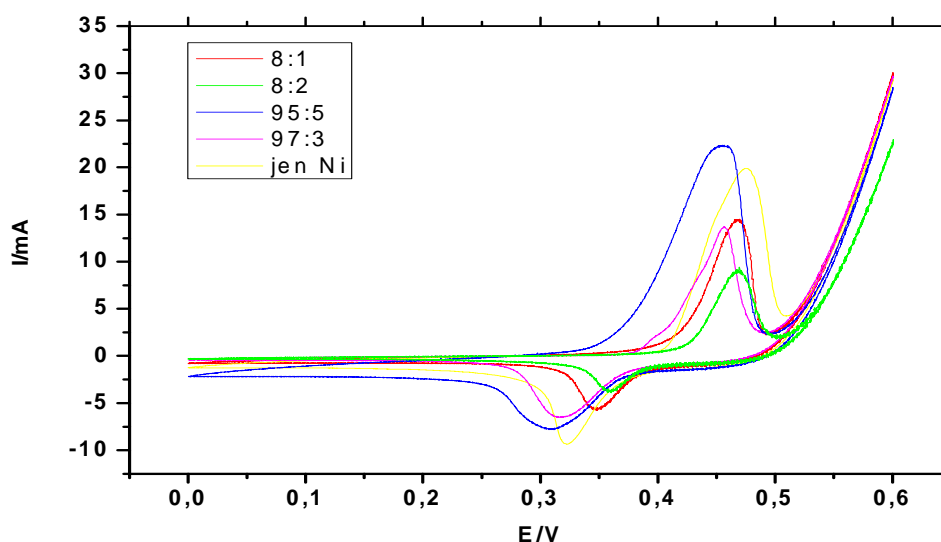
Obr. 45 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 15.scanu

Z průběhu Cyklické voltametrie při 15 scanu pro příslušné vzorky je patrné, že k vzorkům s nejlepší kapacitou patří vzorky Ni:Co 95:5, 8:1 a vzorek z čistého niklu. Vzorek Ni:Co 8:2 už nedosahoval tak kvalitních výsledků jako vzorky předešlé. Poslední a jako absolutně nevyhovující byl vzorek s poměrem Ni:Co 97:3, který měl ze všech vzorků výrazně nejmenší kapacitu.



Obr. 46 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 65.scanu

Při 65. scanu se projeví výrazné změny u některých vzorků. Zatímco vzorky s poměry Ni:Co 95:5 a čistý nikl si nadále udržely největší kapacitu (vzorek Ni:Co 95:5 měl kapacitu lehce vyšší než ten z čistého niklu), tak u vzorku s poměrem Ni:Co 8:1 došlo k výrazné degradaci a poklesu kapacity akumulátoru. Zařadil se tak mezi zbylé dva nevyhovující vzorky.



Obr. 47 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 130.scanu

U 130. scanu se utvrdily poznatky z Cyklické Voltametrie 65. scanu. A to, že nejvíce vyhovujícímu vzorky s nejvyššími kapacitami byly z čistého niklu a Ni:Co 95:5, kdy posledně jmenovaný si zachoval nejvyšší kapacitu, docházelo u něj k nejmenší degradaci a je proto nejlepším vzorkem pro výrobu anody.

4. Závěr

I když je dnes snaha nahradit Ni-Cd akumulátory jinými typy akumulátorů (jak pro jejich vyšší ekologičnost, tak pro vyšší kapacitu), ať už NiMH akumulátory či lithium-iontovými akumulátory, jsou stále aplikace, ve kterých jsou Ni-Cd akumulátory nenahraditelné pro svou houževnatost a robustnost. Jedná se zejména o aplikace v leteckém průmyslu a kosmonautice, či v o jiné aplikace vystavené extrémním podmínkám (např. vysokému mrazu). Z těchto důvodů je tedy žádoucí nadále vyrábět tento typ akumulátorů a vyvíjet jeho modifikace pro dosažení účinnějších a úspornějších řešení. Konkrétním cílem této práce bylo zkoumání vlivu příměsí Co (kobalt) na vlastnosti kladné Ni (nikl) elektrody.

Ještě před samotnou elektrodopozicí bylo nutné elektrody Ni odleptat a zbavit je povrchových nečistot a mastnoty, která byla v Ni plechu zaválcovaná při výrobě. Namísto původně používané HCl (kyseliny chlorovodíkové) jsme přešli k použití HNO_3 a H_2O_2 (kyselina dusičná a peroxid vodíku). Toto řešení bylo výhodnější, protože nedocházelo k degradaci elektrodopozičního procesu zbytkovými ionty chloru. Po odleptání Ni plechu, mohlo dojít k elektrodopozici, při níž se na Ni elektrodu nanese příměs kobaltu, ovlivňující vlastnosti této elektrody. Roztok pro elektrodopozici jsme namíchali z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan nikelnatý) a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan kobaltnatý). Po nanesení vrstvy elektrodopozic, jsme na akumulátoru provedli měření za použití metod cyklické voltametrie a impedanční spektroskopie. Pomocí cyklické voltametrie jsme porovnávali kapacitu jednotlivých poměrů Ni a Co. Zde docházelo ke změně barvy nadeponované Ni elektrody z průhledné na tmavě hnědou až černou. Tento jev byl způsoben tím, že vybité dvojmocné ionty niklu mají barvu průhlednou, světle zelenou a naopak nabitě troj a čtyřmocné ionty niklu mají, již zmíněnou, barvu hnědou až černou. Tím jsme si ověřili, že kobalt se při vybíjení elektrody nevybílí úplně. Při průmyslové výrobě se používá 1-2% příměsí kobaltu právě z toho důvodu, že se kobalt úplně nevybílí a zlepšuje tak vlastnosti akumulátoru. Za použití impedanční spektroskopie jsme byli schopni zjistit odpor nanesené vrstvy na Ni elektrodě, ve všech fázích jejího nabíjení a vybíjení. Hlavním přínosem práce bylo zjištění, že příměsí kobaltu výrazně napomáhají ke zvýšení kapacity akumulátoru. Ne však ve všech poměrech. Pokud bylo příměsí kobaltu hodně (poměry Ni:Co 6:4, 8:1, 8:2, 8:3), byly výsledky v porovnání s čistým niklem negativní. To znamená, že přidáním takového množství kobaltu nejen prodraží samotnou výrobu akumulátoru (kobalt je výrazněji dražší než nikl), ale došlo také k negativnímu ovlivnění kapacity akumulátoru, kdy kapacita elektrody značně poklesla při přechodu z α do β modifikace. Zároveň došlo k výraznému posunu nabíjecích a vybíjecích fází elektrody. U poměrů Ni:Co 90:10, 95:5, 97:3 a 99:1 byly výsledky lepší než u poměrů předešlých. V některých případech sice stále docházelo k výraznému poklesu kapacity oproti elektrodě z čistého niklu, ale znatelně se zmenšil rozptyl nabíjecích a vybíjecích fází. Vůbec nejlepších výsledků jsme dosáhli na elektrodě Ni:Co 95:5. Tato elektroda vykazovala výbornou hodnotu kapacity i po 130 scanu a nedocházelo u ní k výrazné degradaci vrstvy, tak jako u ostatních poměrů. Důležitým zjištěním bylo, že výsledky tohoto vzorku překonaly dokonce výsledky dosažené na čisté niklové elektrodě. Kapacita elektrody 95:5 byla nejen

vyšší, ale zároveň vykazovala nanosená vrstva menší odpor jak při vybití, tak při dosažení maximálního stavu nabití a opětovného vybití. Zajímavé bylo, že blízké poměry jako 97:3, 98:2 či 99:1 zdaleka nedosahovaly takto kvalitních výsledků a nedaly se kvalitativně srovnávat ani s výsledky naměřenými pro čistý nikl. U poměru Ni:Co 97:3 vyšly hodnoty kapacity až překvapivě nízké. Domníváme se však, že šlo pouze o zkreslený výsledek, způsobený pravděpodobně špatným nanesením vrstvy na elektrodu. K chybě tedy mohlo dojít již při samotné elektrodopozici. Tuto domněnku však nemáme analyticky potvrzenou. K určitému závěru bychom došli pouze novým měřením, na které nám už ovšem nezbyl čas. Hlavním poznatkem této práce tedy je, že příměsi kobaltu by měly být v koncentraci maximálně 10%, ovšem k nejlepším výsledkům jsme došli při koncentracích příměsí kobaltu 5%. Možností, kudy by se mohl ubírat další směr našeho zkoumání, by mohlo být přidání dalšího prvku do roztoku pro elektrodopozici, který by byl na niklovou elektrodu nanesen společně s kobaltem.

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1 Princip Galvanického článku [10].....	9
Obr. 2 Suchý Laclancheův článek [10]	11
Obr. 3 Konstrukce klasického olověného akumulátoru [9].....	13
Obr. 4 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru válcového typu [1].....	18
Obr. 5 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru knoflíkového typu [1].....	18
Obr. 6 Bodeho diagram nabíjení a vybíjení hydroxidu niklu [2]	20
Obr. 7 Pourbaixův diagram pro nikl [2]	21
Obr. 8 Ukázka zapojení při elektrodepozici	24
Obr. 9 Ukázka váhy na vážení přesných vzorků	25
Obr. 10 Ukázka zapojení pro Cyklickou Voltametrii	26
Obr. 11 Zapojení pro cyklickou voltametrii (voltametrie na vzorku ještě neproběhla)	27
Obr. 12 Zapojení pro cyklickou voltametrii (voltametrie již na pracovní elektrodě proběhla)	28
Obr. 13 Pracovní stanice BioLogic	28
Obr. 14 Pracovní elektroda čistého niklu po cyklické voltametrii	29
Obr. 15 Elektrodepozice NiCo 6:4	29
Obr. 16 Cyklická Voltametrie NiCo 6:4	30
Obr. 17 Impedanční spektroskopie NiCo 6:4	31
Obr. 18 Elektrodepozice NiCo 8:1	32
Obr. 19 Cyklická Voltametrie Ni:Co 8:1	32
Obr. 20 Impedanční spektroskopie NiCo 8:1	33
Obr. 21 Elektrodepozice NiCo 8:2	34
Obr. 22 Cyklická Voltametrie NiCo 8:2	34
Obr. 23 Impedanční spektroskopie NiCo 8:2	35
Obr. 24 Elektrodepozice NiCo 8:3	36
Obr. 25 Cyklická Voltametrie NiCo 8:3	36
Obr. 26 Impedanční spektroskopie NiCo 8:3	37
Obr. 27 Elektrodepozice NiCo 90:10	37
Obr. 28 Cyklická Voltametrie NiCo 90:10	38
Obr. 29 Impedanční spektroskopie NiCo 90:10	39
Obr. 30 Elektrodepozice Ni:Co 95:5	39
Obr. 31 Cyklická Voltametrie Ni:Co 95:5	40
Obr. 32 Impedanční spektroskopie Ni:Co 95:5	41
Obr. 33 Elektrodepozice Ni:Co 97:3	41
Obr. 34 Cyklická Voltametrie Ni:Co 97:3	42
Obr. 35 Impedanční spektroskopie Ni:Co 97:3	43
Obr. 36 Elektrodepozice Ni:Co 98:2	43
Obr. 37 Cyklická Voltametrie Ni:Co 98:2	44
Obr. 38 Impedanční spektroskopie Ni:Co 98:2	44
Obr. 39 Elektrodepozice Ni:Co 99:1	45
Obr. 40 Cyklická Voltametrie Ni:Co 99:1	45
Obr. 41 Impedanční spektroskopie Ni:Co 99:1	46
Obr. 42 Elektrodepozice čistého Niklu	46
Obr. 43 Cyklická Voltametrie čistého Niklu	47
Obr. 44 Impedanční spektroskopie čistého Niklu	47
Obr. 45 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 15.scanu	48
Obr. 46 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 65.scanu	49
Obr. 47 Cyklická Voltametrie - porovnání různých poměrů Ni:Co při 130.scanu	49

Seznam použité literatury

- [1] NAVRÁTIL, J. *Kladná elektroda pro Ni-Cd akumulátory – Bakalářská práce*. Brno 2008.
- [2] VRBICKÝ, J. *Aditiva pro kladné elektrody alkalických akumulátorů - Pojednání o disertační práci*. Brno 2008
- [3] TOCKSTEIN, A. *Elektrochemie (vybrané kapitoly)*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, n.p., 1984.
- [4] RAND, D.A.J., WOODS, R, Dell, R.M. *Batteries for electric vehicles* – Tauton, Somerset, England, Research studies press, 1998
- [5] FALK, S.U., SALKIND, A.J. *Alkaline storage Batteries* - New York, The electrochemical society INC., 1969
- [6] ZHAO, Y.L., WANG, J.M., CHEN, H., PAN,T., ZHANG, J. Q., CAO, C.N. *Al-substituted α -nickel hydroxide prepared by homogenous precipitation method with urea*, International Journal of Hydrogen Energy, 2004
- [8] MAREK J., STEHLÍK L., *Hermetické akumulátory v praxi*, IN-EL Praha 2004, ISBN: 80-86230-34-1
- [9] CANOV, M. *Olověné akumulátory* [cit. 2008-10-13] Dostupné z www.: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [10] Maršálek, D. *Elektrochemické články* [cit.2008-10-14] Dostupné z www.: http://www.simopt.cz/energyweb/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=5.2.4
- [11] HAMMERBAUERA, J. *Olověný akumulátor – odvození rovnic* [cit. 2009-02-17] Dostupné z www.: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olovnab2.html>